

N° D'ORDRE :

76

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE  
DE LYON

(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

**Paul KALMAR**

Ingénieur-Chimiste de l'Ecole Polytechnique de Prague

## PREMIERE THESE

**Contribution au dosage de l'hydrosulfite de soude  
et à l'étude des causes d'altération  
et des procédés de stabilisation de ses solutions.**

## DEUXIEME THESE

**Proposition donnée par la Faculté.**

*Soutenues en décembre 1932  
devant la Commission d'examen*

|                      |             |
|----------------------|-------------|
| MM. L. MEUNIER ..... | Président.  |
| M. LEMARCHANDS ..... | Examineurs. |
| A. SEYEWETZ .....    |             |



LYON

IMPRIMERIE DU STUDIO D'ART, 13, RUE CUVIER  
1932







N° D'ORDRE :

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE  
DE LYON

(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

**Paul KALMAR**

Ingénieur-Chimiste de l'Ecole Polytechnique de Prague

PREMIERE THESE

**Contribution au dosage de l'hydrosulfite de soude  
et à l'étude des causes d'altération  
et des procédés de stabilisation de ses solutions.**

DEUXIEME THESE

**Proposition donnée par la Faculté.**

*Soutenues en décembre 1932  
devant la Commission d'examen*

|                      |                 |
|----------------------|-----------------|
| MM. L. MEUNIER ..... | Président.      |
| M. LEMARCHANDS ..... | } Examinateurs. |
| A. SEYEWETZ .....    |                 |



LYON

IMPRIMERIE DU STUDIO D'ART, 13, RUE CUVIER  
1932

# UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

## Doyen

M. GRIGNARD, O. \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$ , P. N., Membre de l'Institut.

## Assesseur

M. VANEY, \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$ .

## Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. \*,  $\mathbb{L}$  I.  
GÉRARD, O. \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$  C.  
RIGOLLOT, \*,  $\mathbb{L}$  I.  
OFFRET, \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$   
COUTURIER, \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$ .

## Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O. \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$ , P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale*.  
DULAC, \*,  $\mathbb{L}$  I., *Calcul différentiel et intégral*.  
MASCART, \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$ , *Astronomie physique*.  
SIRE,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$ , *Mécanique rationnelle et appliquée*.  
MEUNIER, O. \*,  $\mathbb{L}$  I., *Chimie industrielle*.  
BEAUVERIE, \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$  C., *Botanique*.  
THOVERT, \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$ , *Physique*.  
CARDOT,  $\mathbb{L}$ , *Physiologie générale et comparée*.  
VANEY, \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$  *Zoologie*.  
LONGCHAMON, \*,  $\mathbb{L}$ ,  $\mathbb{L}$ , *Minéralogie théorique et appliquée*.  
LOCQUIN, \*,  $\mathbb{L}$  I., *Chimie générale*.  
ROMAN,  $\mathbb{L}$  I., *Géologie*.  
DÉJARDIN,  $\mathbb{L}$ , *Physique*.  
DOUIN, \*,  $\mathbb{L}$ ,  $\mathbb{L}$ , *Botanique*.

## Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LEMARCHANDS,  $\mathbb{L}$  I., *Chimie industrielle*.  
EYRAUD,  $\mathbb{L}$ , *Mathématiques*.  
SOLLAUD,  $\mathbb{L}$  I., *Zoologie*.

## Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. AUMÉRAS,  $\mathbb{L}$ , *Chimie physique*.  
FROMAGEOT, *Chimie biologique*.  
BONNET,  $\mathbb{L}$  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.  
MAYET, \*,  $\mathbb{L}$  I.,  $\mathbb{H}$ , *Anthropologie*.  
PELOSSE,  $\mathbb{L}$  I., *Sériciculture*.  
DONCIEUX,  $\mathbb{L}$  I., P. C. N. supérieur.  
SEYEWETZ, \*,  $\mathbb{L}$  I., *Matières colorantes artificielles*.  
M<sup>lle</sup> BACHRACH,  $\mathbb{L}$  I., *Physiologie*.  
MM. DARESTE DE LA CHAVANNE,  $\mathbb{L}$  I., *Géologie*.  
DUFAY, *Astrophysique*.  
VIRET, *Etude des Roches*.  
RANSON, *Géométrie supérieure*.

## Secrétaire

M<sup>me</sup> NÉTIEN,  $\mathbb{L}$  I.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR L. MEUNIER

*Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences  
de Lyon*

*Directeur adjoint de l'Ecole de Chimie Industrielle*

*Directeur de l'Ecole Française de Tannerie*

*Officier de la Légion d'honneur*

Hommage de profond respect et  
de bien vive reconnaissance.

A MON MAÎTRE MONSIEUR A. SEYEWETZ

*Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Lyon,  
Sous-Directeur à l'Ecole de Chimie Industrielle  
Chevalier de la Légion d'honneur*

Hommage de profonde reconnais-  
sance et de respectueux attachement.

A MES ANCIENS MAÎTRES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE  
DE PRAGUE

A LA MÉMOIRE DE MON CHER PÈRE

EUGÈNE KALMAR

A MA MÈRE



# INTRODUCTION

---

Nous avons étudié les propriétés de l'hydrosulfite de soude, d'une part, au point de vue de son instabilité qui est très nuisible à ses applications industrielles et scientifiques ; d'autre part, au point de vue de ses méthodes de dosage. Nous avons étudié également son utilisation pour le titrage de quelques matières colorantes azoïques.

On verra, en examinant les propriétés de l'hydrosulfite de sodium, énumérées dans l'exposé général de la question, que l'instabilité de ce produit est la cause pour laquelle sa formule de constitution a été si difficilement déterminée.

Ces travaux ne donnaient pas, jusqu'ici, la solution du problème de la stabilisation des solutions. De plus, ils ne mettaient pas suffisamment en évidence les si remarquables qualités réductrices de l'hydrosulfite pour son emploi dans la chimie analytique, en raison de l'instabilité de ses solutions aqueuses.

Ils montraient encore moins les possibilités d'utilisation régulière de l'hydrosulfite de soude dans l'industrie de la teinture et de l'impression. En examinant succinctement les difficultés que l'on rencontre dans ces

applications, on peut se rendre compte de l'importance que l'étude précédente peut avoir pour l'industrie.

L'hydrosulfite de sodium qui, dès sa formation, est un produit instable, pose de grands problèmes à l'industrie chimique pour sa préparation à l'état pur, condition nécessaire pour sa stabilité.

Après de longues années de recherches, les chimistes sont parvenus à préparer l'hydrosulfite de soude anhydre qui est stable lorsqu'il est conservé à l'abri de l'humidité, mais il n'est utilisé dans l'industrie que sous forme de solution aqueuse très facilement altérable.

Si l'on envisage que l'élévation de la température est le facteur de décomposition le plus important de l'hydrosulfite de soude, on conçoit quelles sont les difficultés que l'industrie a eu à vaincre pour son utilisation pratique.

Mentionnons également que dans diverses applications industrielles de l'hydrosulfite de soude, il se produit des pertes inutiles de réducteur, par suite de l'absence de moyens de stabilisations. Ainsi, dans l'impression du coton à l'indigo, quand on réduit ce colorant en milieu alcalin pour le solubiliser sous forme d'indigo blanc, dans l'action du vaporisage, il se produit des pertes notables de réducteur, qu'on utilise l'hydrosulfite sous forme de sel de sodium à l'état anhydre ou à l'état de sel double tel que le sel de sodium et de calcium.

Il serait également nécessaire que l'hydrosulfite de soude soit stable à la température ordinaire quand on l'imprime sur étoffe pour ronger les couleurs, afin que le rongage à la vapeur puisse avoir lieu sans qu'il y ait

eu décomposition avant d'atteindre la température à laquelle la couleur est rongée.

Jusqu'ici, on n'est arrivé à la stabilisation de l'hydrosulfite de soude dans les applications précédentes qu'en substituant à ce réducteur instable une combinaison d'hydrosulfite de soude et de formaldéhyde (sulfoxylates).

Les constatations précédentes montrent que les procédés préconisés pour la stabilisation de l'hydrosulfite de soude, tels que l'emploi du sulfoxylate de formaldéhyde, ne peuvent pas être considérés comme des résultats définitifs et nous ont engagés à poursuivre l'étude plus complète des propriétés de cette substance sous forme de solution aqueuse.

*Dans la première partie* de ce travail, nous avons examiné les procédés de dosage de l'hydrosulfite de soude en présence de ses produits de décomposition. Nous avons adopté la méthode qui nous a paru à la fois la plus rapide et la plus exacte pour suivre facilement le degré d'altération que peuvent subir les solutions d'hydrosulfite de soude sous l'influence des facteurs suivants : concentration, température, oxygène de l'air, lumière diffuse, rayons ultra-violets.

*Dans la deuxième partie*, nous avons déterminé l'influence de ces divers facteurs sur la stabilité de ces solutions en suivant leur degré d'altération par le titrage à des intervalles de temps réguliers de la quantité d'hydrosulfite de soude qu'elles renferment.

*Dans la troisième partie* de cette étude, nous avons recherché méthodiquement les divers stabilisateurs des

solutions d'hydrosulfite de soude en examinant par des titrages comparatifs la rapidité d'altération des solutions en présence et en l'absence des diverses substances que nous avons reconnu posséder des propriétés stabilisatrices.

---

## HISTORIQUE DE L'HYDROSULFITE DE SOUDE

---

Après différentes recherches sur l'acide sulfureux de Stahl (1718), Berthollet (1789), Fourcroy et Vauquelin, l'étude de la dissolution des métaux dans cet acide conduisit Schoenbein à la découverte de l'acide hydrosulfureux <sup>(1)</sup>. Il fut le premier à signaler les propriétés de cet acide (la décoloration de l'indigo et du tournesol) et montra qu'il s'agissait d'un état de sous-oxydation du soufre, différent de l'acide hyposulfureux. Il indiqua deux méthodes de préparation : 1° la réduction électrolytique de l'acide sulfureux aqueux et des bisulfites ; 2° la dissolution dans ces mêmes substances du zinc ou du fer.

Dans la première méthode, il se formait dans la solution de l'acide hydrosulfureux libre ; dans la deuxième, l'on obtenait de l'hydrosulfite de soude neutre dont Schoenbein reconnut les propriétés réductrices et signala la décomposition par les oxydants, ainsi qu'à l'air libre. Ce n'est pourtant que Schutzenberger <sup>(2)</sup> qui réussit, en 1869, à isoler l'hydrosulfite de soude à l'état solide, bien que souillé d'impuretés. Il fit réagir le bisulfite de soude sur le zinc à l'abri de l'air et obtint ainsi une grande

---

(1) *Verhandl. d. Baseler Natur f. Ges.*, 17 nov.-19 déc. 1852 ; *Sitzungsbericht d. k. Akad. d. Wissensch. Wien*, 11, 464, 1853 ; *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 61, p. 193, 1854 ; *Verhandl. d. Baseler Natur f. Ges.*, II, 15 janv. 1858 ; E. SCHAEER, *Ber.*, t. 27, p. 2714-2722, 1894.

(2) *C. R.*, t. 69, p. 196-201, 1869 ; *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 12, p. 121, 1869.

quantité d'hydrosulfite de zinc et de sodium. Une partie de cette solution fut précipitée par l'alcool. Il obtint ainsi des cristaux d'hydrosulfite de soude hydraté :



La formule qu'il proposa :  $\text{NaHSO}^2$ , fut reconnue plus tard inexacte. Il donna à cette substance le nom d'hydrosulfite de soude qui lui a été conservé. La formule moléculaire exacte de ce produit fut établie en 1881 par Bernthsen <sup>(3)</sup> dans ses recherches quantitatives sur les réductions des bisulfites et de l'acide sulfureux par le zinc. Par la découverte de la possibilité de précipiter l'hydrosulfite par le chlorure de sodium, ainsi que la transformation de l'hydrate précipité et instable  $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4.2\text{H}^2\text{O}$  en son sel anhydre pur  $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$ , Bernthsen et Bazlen <sup>(4)</sup> réussirent à fixer sa formule définitive et ils créèrent l'industrie de l'hydrosulfite de soude. Sous la forme d'hydrate ainsi que de sel anhydre, l'hydrosulfite de soude a reçu une utilisation importante dans la teinture et l'impression.

---

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE L'HYDROSULFITE DE SOUDE HYDRATÉ EN POUDRE

L'hydrosulfite de soude hydraté se présente sous la forme de cristaux prismatiques minces et brillants, ayant de 1-1,5 mm. de long. A l'état humide, l'oxydation de l'hydrosulfite de soude à l'air est très rapide et dégage

---

<sup>(3)</sup> *Ber.*, t. 14, p. 438, 1881 ; *Lieb. Ann.*, t. 208, p. 142-181, 1881.

<sup>(4)</sup> *Ber.*, t. 33, p. 126-132, 1900 ; *Ber.*, t. 38, p. 1048-1068, 1905.

une forte quantité de chaleur. A l'abri de l'air, il se produit progressivement une décomposition interne du sel humide avec formation d'hyposulfite de sodium (Bernthsen) suivant l'équation :



A l'état sec, le sel peut être conservé plusieurs jours et dans des flacons bien bouchés, plusieurs mois. Par chauffage, il s'élimine de l'eau,  $\text{SO}^2$  et du soufre, le résidu final renferme  $\text{Na}^2\text{S}$  et  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ .

---

## HYDROSULFITE DE SOUDE anhydre $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$

L'opération par laquelle l'hydrosulfite de soude est rendu stable pendant quelques mois est très importante au point de vue technique, car l'hydrosulfite hydraté s'oxyde à l'air et se décompose même à l'abri de l'air. D'après Bazlen <sup>(6)</sup> on élimine l'eau de cristallisation par les procédés habituels, c'est-à-dire par dessiccation dans le vide à la température ordinaire ou à chaud, à l'abri de l'oxygène, mais alors une notable partie de l'hydrosulfite se décompose. On a cependant réussi à déshydrater complètement l'hydrosulfite alcalin sans décomposition <sup>(7)</sup> en l'agitant fortement avec de l'alcool concentré. On dessèche ensuite le sel dans le vide vers 50-60°. On peut également produire la déshydratation selon le procédé de la B.A.S.F. <sup>(8)</sup> d'après Jellinek <sup>(9)</sup> en le chauffant avec une

---

(5) *Lieb. Ann.*, t. 208, p. 161, 1881.

(6) *Ber.*, t. 38, p. 1061, 1905.

(7) *D. R. P.* 171362 du 19 août 1904, B. A. S. F.

(8) *D. R. P.* 171991 du 2 avril 1905, B. A. S. F.

(9) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 70, p. 93-134, 1911.

solution de chlorure de sodium. Il faut prendre soin dans toutes ces méthodes de rendre l'hydrosulfite alcalin, pour empêcher sa décomposition rapide. Dans le même but, on doit agiter continuellement avec les déshydratants employés. On obtient 50 gr. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (99,4 %), à partir de 100 gr.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (82 %). Le sel anhydre est un produit en poudre fine (grains de sable) de couleur blanche, qui se conserve bien à l'air sec <sup>(10)</sup>, mais qui s'oxyde très rapidement à l'air humide.

---

## AUTRES SELS D'HYDROSULFITE

*L'hydrosulfite de lithium* a été préparé par Moissan <sup>(11)</sup>. Les propriétés de la solution aqueuse sont les mêmes que celles des autres hydrosulfites.

*L'hydrosulfite ammoniacal* a été préparé par Prud'homme <sup>(12)</sup>, par action des copeaux de zinc sur le bisulfite ammoniacal.

*Hydrosulfite de potassium*. — a) *Hydraté*. — Il a été obtenu d'après les indications de Bazlen <sup>(13)</sup> par précipitation à l'aide de l'alcool des solutions aqueuses d'hydrosulfite de potassium, dont la formule est :  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ce sel est extrêmement instable. b) *Hydrosulfite de potassium anhydre*. — On l'obtient toujours d'après les indi-

---

(10) LUMIÈRE et SEYEWETZ, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 33, p. 391, 1905.

(11) *C. R.*, t. 135, p. 652, 1902.

(12) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 21, p. 326, 1899 ; *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, t. 70, p. 216, 1899.

(13) *Ber.*, t. 33, p. 1058, 1905.

cations de Bazlen <sup>(14)</sup>, par l'action de l'acétone à l'ébullition sur l'hydrosulfite de potassium cristallisé, suivie par celle de l'alcool méthylique. Une préparation originale a été indiquée par Moissan <sup>(15)</sup> par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hydrure de potassium :



*L'hydrosulfite de magnésium* n'a pas été préparé jusqu'ici d'une manière certaine. Billy <sup>(16)</sup> a essayé seulement de l'obtenir par l'action du gaz sulfureux sur le magnésium métallique, avec l'alcool ou l'éther.

*Hydrosulfite de calcium.* — a) *L'hydrate*, peu soluble, peut se former à partir des solutions d'hydrosulfite de sodium, par addition de chlorure de calcium. Il se précipite sous forme d'aiguilles fines très peu solubles. b) *L'hydrosulfite de calcium anhydre* est préparé d'une façon analogue à celle du composé sodique anhydre selon les méthodes habituelles de déshydratation. Mais on peut l'obtenir ainsi que l'hydrosulfite de strontium, comme l'a fait Moissan <sup>(17)</sup> à partir des hydrures.

*Hydrosulfite de zinc.* — Ce fut Bernthsen <sup>(18)</sup> qui, le premier, transforma totalement le soufre en hydrosulfite de zinc, d'après l'équation :  $Zn + 2SO^2 \longrightarrow ZnS^2O^4$ . Tous les autres dérivés de l'hydrogène sulfuré, qui se forment dans la solution pendant la réaction, sont des produits secondaires de l'hyposulfite de zinc. Nabl <sup>(19)</sup> qui l'a obtenu à l'état solide et pur, l'a précipité à l'aide de

(14) *Ber.*, t. 38, p. 1062, 1905.

(15) *C. R.*, t. 134, p. 18, 1902.

(16) *C. R.*, t. 140, p. 936, 1905.

(17) *C. R.*, t. 134, p. 18, 1902.

(18) *Lieb. Ann.*, t. 203, p. 176, 1881.

(19) *Monatsch. f. Ch.*, t. 20, p. 679-684, 1899.

l'alcool. On peut encore obtenir l'hydrosulfite de zinc par précipitation des solutions d'hydrosulfite de zinc par des alcalis ou par des bases alcalino-terreuses. Si on le prépare à partir d'une solution d'hydrosulfite industrielle — contenant des sulfites et d'autres impuretés — les sels doubles sont toujours mélangés avec du sulfite de zinc et du sulfite de sodium. Dans la masse précipitée obtenue dans la préparation de l'hydrosulfite par l'action du bisulfite et du zinc, avec l'acide sulfureux en présence d'un acide minéral, il se forme aussi un mélange d'hydrosulfite de zinc, de sulfite de zinc et de sodium. Les sels doubles de zinc présentent une très grande stabilité.

*Hydrosulfite de cadmium et d'étain.* — Ils ont été préparés par Brunck <sup>(20)</sup>, en ajoutant à une solution d'hydrosulfite, une solution de sulfate de cadmium ou une solution de chlorure d'étain.

*Acide hydrosulfureux.* — On le forme : 1) Par action des acides minéraux ou organiques forts ou faibles sur ses sels. Dans la solution restent aussi les sels des métaux correspondants. 2) On l'obtient également par l'action d'une petite quantité de zinc sur l'acide sulfureux libre. 3) De même à la cathode dans la réduction électrolytique de l'acide sulfureux libre. 4) Comme produit intermédiaire [Spring <sup>(21)</sup>] dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur un excès d'acide sulfureux en solution aqueuse :



(20) *Lieb. Ann.*, t. 327, p. 248, 1903 ; *Lieb. Ann.*, t. 336, p. 284, 1904.

(21) *Bull. Acad. Belg.* (2), 1878.

5) Dans la réduction de l'acide sulfureux par l'acide formique [Kapff (22)] :



L'acide hydrosulfureux est très instable et sa coloration varie, suivant sa concentration, du jaune jusqu'au jaune-orangé. Cette coloration est due au soufre colloïdal qui se forme par la décomposition de l'acide libéré.

L'acide hydrosulfureux est, d'après sa formule moléculaire, un acide bibasique et surtout un acide fort. On pourrait donc s'attendre de la sorte à avoir des sels acides, mais ils ne sont que passagers par suite de l'instabilité de l'anion de l'hydrosulfite en présence des ions d'hydrogène. Orloff (22) affirma que dans toutes les solutions d'hydrosulfite, on trouve des produits neutres et acides. Il a dissous dans l'eau, l'hydrosulfite de soude en présence de l'air et a dû utiliser pour sa neutralisation une quantité variable de soude caustique. Bernthsen et Bazlen (24) expliquaient ce fait par l'oxydation de l'hydrosulfite et formation de bisulfite :



qui, lui, renferme une fonction acide.

Mais, quand on prépare l'hydrosulfite de soude soigneusement à l'abri de l'air, avec de l'eau bouillie et si on ajoute de la phénolphtaléine, les premières gouttes de soude caustique produisent une coloration rouge persistante.

---

(22) D. R. P. 175582.

(23) BARTH, *Der Formaldéhyd*, Leipzig, 1909.

(24) *Ber.*, t. 43, p. 501, 1910.

*Décomposition de l'acide hydrosulfureux.* — Les propriétés chimiques de l'acide libre étant dues aux réactions des anions d'hydrosulfite, qui sont les mêmes que celles des sels de l'acide hydrosulfureux, il est intéressant de pouvoir expliquer la décomposition de l'acide.

Qualitativement, c'est Julius Meyer <sup>(25)</sup> qui a expliqué la décomposition de l'acide hydrosulfureux. Quand on acidifie une solution d'hydrosulfite de sodium avec l'acide chlorhydrique, elle devient, comme on le sait, jaune-orangée, dépose du soufre et il se dégage une odeur de SO<sup>2</sup>, mais on ne peut pas démontrer la présence de l'acide sulfurique, pas plus que celle des acides polythioniques, qui se forment en présence de H<sup>2</sup>S. Comme il n'y a pas de H<sup>2</sup>S, le soufre ne doit pas sa présence à la réaction de H<sup>2</sup>S sur l'acide sulfureux libre et instable. L'acide hydrosulfureux libre ne se forme pas selon l'équation :



On voit donc que le mécanisme de réaction de la décomposition de l'acide libre n'est pas encore éclairci.

---

## Dérivés organiques de l'hydrosulfite de sodium

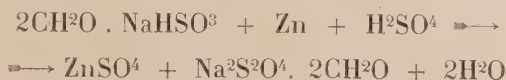
Ce sont les chimistes de la Manufacture Emile Zundel de Moscou, Charles Schwartz, Lucien Baumann, Sunder et Thesmar <sup>(26)</sup>, en 1902, qui ont réussi les premiers à isoler les combinaisons de l'hydrosulfite et formaldéhyde, en même temps que L. Descamps, à Lille.

---

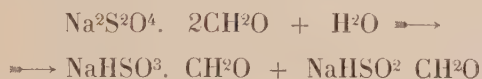
(25) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 34, p. 43-61, 1903.

(26) *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, t. 73, p. 183, 1903.

Les combinaisons de l'hydrosulfite avec des aldéhydes prennent naissance par copulation directe des aldéhydes et de l'hydrosulfite, ou par la réduction des bisulfites d'aldéhydes par le zinc en présence d'un acide :



Ces combinaisons peuvent être isolées à l'état solide. Elles réduisent l'indigo à chaud, par décomposition moléculaire. En soumettant l'hydrosulfite-formaldéhyde à la cristallisation fractionnée en solution aqueuse, on obtient par coupure le formaldéhyde-sulfoxybate, d'après la réaction :



ou par la méthode de Bazlen (27) par l'addition directe de l'hydrosulfite de soude sur la formaldéhyde en présence de soude :



La littérature est très étendue sur ces combinaisons organiques de l'hydrosulfite, à cause de leurs importantes applications dans l'industrie.

Ces combinaisons sont d'une grande stabilité aux basses températures, grâce à leur propriété de se dédoubler en hydrosulfite à l'état naissant, respectivement en sulfoxybate sous l'action de la vapeur d'eau, ils constituent pour l'impression un excellent rongeur qui se dissout très facilement dans l'eau; on peut même l'incorporer aux pâtes d'impression et il conserve son pou-

---

(27) *Ber.* (2), t. 60, p. 1470, 1927.

voir réducteur pendant plusieurs semaines: Il produit son action réductrice au bout de quelques minutes avec des colorants azoïques très résistants, sans attaquer les tissus.

D'autres combinaisons de l'hydrosulfite de soude avec des matières organiques ont été préparées par Lumière et Seyewetz <sup>(28)</sup>. Ces combinaisons ont surtout de l'importance au point de vue de leurs propriétés de développer l'image latente photographique <sup>(29)</sup>. Les auteurs les ont préparés en mélangeant les chlorhydrates de diamidophénol, de diamidorésorcine, de triamidophénol ou de paraphénylèndiamine avec l'hydrosulfite de sodium et ont même réussi à obtenir des combinaisons d'hydrosulfite avec des monamines aromatiques comme l'aniline, ortho-et de paratoluidine et de xylidine. Ces combinaisons se présentent sous forme de précipités cristallins, leur solubilité dans l'eau est en général faible, et ils se dissolvent plus facilement dans les solutions de sulfite et de bisulfite de soude.

---

<sup>(28)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 33, p. 67, 1905.

<sup>(29)</sup> *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1904.

# APPLICATIONS DES PROPRIÉTÉS RÉDUCTRICES DE L'HYDROSULFITE DE SOUDE

---

On utilise l'hydrosulfite de soude, et particulièrement avec l'indigo, dans la teinture aux colorants de cuve.

Ces colorants sont réduits à l'état de leuco-bases qui sont réoxydés ensuite par l'oxygène de l'air. C'est par des immersions répétées dans la cuve de couleur réduite et par réoxydation à l'air qu'on obtient l'intensité de coloration définitive.

L'instabilité de l'hydrosulfite de soude ainsi que la facile réoxydation à l'air des bains de teinture rend la préparation des cuves de réduction assez délicate.

L'excès d'hydrosulfite de soude empêche, en effet, la fixation régulière du pigment sur la fibre. Il convient donc de n'employer que la quantité strictement nécessaire d'hydrosulfite pour produire la réduction du colorant.

Le mode d'emploi de l'hydrosulfite dans la teinture des colorants de cuve varie suivant les fibres employées. Ainsi, tandis que pour les fibres végétales on peut l'utiliser en solutions alcalinisées par la soude ou la potasse caustique, pour les fibres animales, au contraire, le bain de teinture doit être neutre ou faiblement alcalin, à cause de la sensibilité de ces fibres aux alcalis.

On emploie également l'hydrosulfite de soude dans la teinture avec les colorants au soufre qui sont utilisés sous forme de leur leucobase et notamment dans l'application de ces colorants à la teinture du cuir.

Enfin, l'hydrosulfite trouve toujours son emploi dans le démontage des tissus teints destinés à être teints de nouveau.

a) *Emploi de l'indigo et des colorants de cuve dans l'impression du coton.* — Dans l'impression du coton avec l'indigo, son produit de réduction, l'indigo blanc, ne se fixant pas bien directement sur les fibres, il est nécessaire pour avoir une bonne fixation, d'imprimer en même temps sur la fibre, l'indigo bleu mélangé à un réducteur suffisamment stable pour permettre d'atteindre la température nécessaire au vaporisage sans qu'il ait subi de décomposition. La combinaison d'hydrosulfite formaldéhyde permet de réaliser cette condition car elle ne libère l'hydrosulfite et par suite ne produit la réduction de la couleur qu'au moment même où la température du vaporisage est atteinte.

Dans ce cas on utilise l'hydrosulfite-formaldéhyde, tantôt en présence des alcalis caustiques, tantôt avec les alcalis carbonatés.

Lorsque le coton est associé à la soie dans les tissus mixtes, la réduction doit avoir lieu en milieu neutre ou faiblement alcalin. Avec les autres colorants de cuve on opère comme avec l'indigo.

b) *Dans l'impression en rongeant.* — Dans ce domaine de l'industrie, l'hydrosulfite trouve d'importantes ap-

plications. On exige ici de l'hydrosulfite une stabilité qui n'est pas complètement réalisable. On imprimera sur les tissus teints l'hydrosulfite de soude pour faire des enlevages rongeurs. L'action de l'hydrosulfite doit être efficace et rapide.

Le premier procédé de rongage à l'hydrosulfite utilisé en impression employait ce réducteur à l'état naissant, sous forme d'un mélange de poudre de zinc et de bisulfite de soude pour éviter la décomposition de l'hydrosulfite avant qu'il n'ait produit son action décolorante.

Dans cette réaction, il est nécessaire si l'on veut utiliser économiquement les réactifs, d'employer un excès de poudre de zinc, mais celui-ci présente l'inconvénient de se déposer sur les cylindres.

On a essayé ensuite de stabiliser l'hydrosulfite de soude par l'emploi de sels doubles de sodium et de zinc <sup>(30)</sup>, mais la stabilité du réducteur ne fut pas augmentée ainsi pratiquement d'une façon appréciable.

Le premier progrès réalisé dans cette stabilisation résulte de l'addition de formaldéhyde à l'hydrosulfite qui fut réalisée pour la première fois par Binz.

En même temps, Pelizza et Zuber proposèrent leur procédé d'enlèvement sur Rouge de paranitraniline au moyen d'un mélange de bisulfite de soude, de poudre de zinc et de cétones ou d'aldéhydes.

En 1902, les chimistes de la Société Zundel découvrirent les combinaisons stables d'hydrosulfite de soude et de formaldéhyde qui n'exerçaient leur action comme rongeur qu'à la température du vaporisation, en même temps

que l'hydrosulfite de soude était libéré de sa combinaison.

Cette facilité d'emploi donna un essor rapide à cette nouvelle méthode de rongage et de nombreux brevets furent pris pour la préparation de la combinaison stable d'hydrosulfite de soude formaldéhyde.

C'est le sulfoxylate-formaldéhyde ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ) qui fut définitivement utilisé de préférence aux autres combinaisons pour l'impression rongant sur coton. L'action de ce rongant étant assez lente, on a cherché à la rendre plus rapide, par l'addition de différents catalyseurs, notamment de l'oxyde de fer et des sels ferriques ainsi que certains colorants.

1° *Impression à rongant sur coton :*

L'utilisation de l'hydrosulfite pur, ne donnait pas le résultat exigé. Mais le sulfoxylate de formaldéhyde et de soude trouvèrent une bonne application dans l'impression à rongant sur l'indigo.

2° *Dans l'impression à rongant sur laine*, il y a aussi des procédés nombreux pour ronger en blanc ainsi que pour obtenir des enlevages colorés par l'hydrosulfite alcalin ou avec des combinaisons de l'hydrosulfite avec la formaldéhyde.

3° *Pour l'impression à rongant sur soie naturelle* on se sert des mêmes procédés.

4° *L'impression à rongant sur tissus mi-soie ainsi que sur papier* s'effectue très souvent avec l'hydrosulfite pur.

c) *L'IMPRESSION-RÉSERVE.*

C'est le brevet français n° 315.997 qui, le premier, indiqua l'application de l'hydrosulfite de soude à l'obten-

tion de réserves blanches et colorées sur la soie, mi-soie et sur coton. L'instabilité de l'hydrosulfite de soude pose ici les mêmes problèmes que dans l'impression à rongéant.

---

### **Application de l'hydrosulfite de soude dans le blanchiment**

C'est la « Compagnie Parisienne de Couleur d'Aniline » qui, en 1903 dans son brevet français n° 336.113, appliqua l'hydrosulfite de soude aux tissus teints ou imprégnés, pour éviter aux colorants de couler. On l'a utilisé dans le blanchiment des fibres végétales et animales, toutefois le blanchiment s'effectue encore actuellement pour les fibres animales, avec l'acide sulfureux, pour les fibres végétales, avec de l'eau de Javel.

Dans le blanchiment de la laine, du bois, de la paille, de la ramie, du crin, on se sert de l'hydrosulfite de sodium, tandis que pour le lin et le tussah, on utilise la Rongalite.

L'application de l'hydrosulfite de soude dans le blanchiment des matières alimentaires est assez répandue. On blanchit ainsi le savon et les huiles, ainsi que la mélasse, les sucres et les vins.

### **Emploi de l'hydrosulfite de sodium comme révélateur photographique**

Les propriétés révélatrices de l'acide hydrosulfureux et de ses sels ont été déjà indiquées en 1887 par A.-L. Lumière <sup>(31)</sup>, mais les produits employés à cette époque,

---

(31) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1887.

comme l'acide hydrosulfureux à l'état naissant, l'hydrosulfite de zinc, l'hydrosulfite de soude en solution préparée par action de la grenaille de zinc sur le bisulfite de soude, n'ont pas donné des résultats utilisables.

Lorsque la Badische obtint l'hydrosulfite de sodium à l'état pur et anhydre, forme sous laquelle il est, très soluble dans l'eau et dont les solutions sont plus stables que celles qui avaient été employées précédemment, on réussit à utiliser pratiquement l'hydrosulfite de soude comme révélateur photographique.

Ce sont Lumière et Seyewetz <sup>(32)</sup> qui reprirent l'étude de ce réducteur et arrivèrent à le rendre suffisamment stable pour son utilisation pratique en le mélangeant sous forme anhydre avec les quantités convenables de bisulfite de soude anhydre et de bromure de potassium.

Comme nous l'avons relaté, les combinaisons de l'acide hydrosulfureux avec les bases développatrices, préparées et étudiées par Lumière et Seyewetz ont des propriétés révélatrices comparables à celles de l'hydrosulfite de soude, mais présentent l'inconvénient d'être peu solubles dans l'eau et de donner lieu à un voile qui ne peut pas être supprimé, même en présence de bromure alcalin et de bisulfite de soude.

### **Réactions de l'hydrosulfite de soude avec les sels métalliques et leur applications dans l'analyse minérale**

*Sulfures et polysulfures.* — L'hydrosulfite de soude n'agit pas sur les sulfures alcalins, mais il a une action très vive sur les polysulfures alcalins, qui deviennent

---

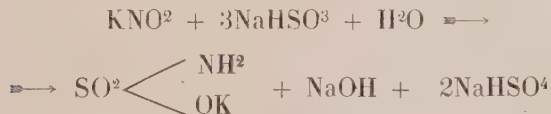
(32) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1904.

incolores et dégagent  $\text{SO}_2$ , avec précipitation de soufre. Les réactions ne sont pas quantitatives. Mais, d'après Binz <sup>(33)</sup> elles le sont en présence de  $\text{NaOH}$ , d'après la réaction suivante :



L'acide sélénique est réduit à l'état métallique. Si la solution d'acide sélénique est très diluée il se forme une belle solution colloïdale rouge de selenium, qui laisse déposer du selenium amorphe, par action de la chaleur ou du temps, ainsi que par addition d'électrolytes (Julius Meyer) <sup>(34)</sup>.

Les nitrites résistent à l'action de l'hydrosulfite de soude en solutions alcalines ou neutres. A l'abri de l'air, il se dépose des cristaux de sel de sodium, d'un acide amidosulfonique, qui prend naissance à partir des produits de décomposition de l'hydrosulfite, c'est-à-dire de bisulfite de sodium d'après l'équation suivante :



En solution acide, il se produit un très vif dégagement de gaz, le nitrite est réduit à l'état de bioxyde d'azote et probablement une partie à l'état d'azote. O. Brunck <sup>(35)</sup> s'est occupé des réactions des métalloïdes suivants :

**Arsenic.** — L'acide arsénieux faiblement acidifié avec  $\text{HCl}$  donne un précipité amorphe d'arsenic. En solution

(33) *Ber.*, t. 38, p. 2051, 1905.

(34) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 34, p. 43-61, 1903.

(35) *Lieb. Ann.*, t. 336, p. 281-298, 1904.

neutre, le précipité se forme lentement et il ne prend pas naissance en solution alcaline. L'arsenic est probablement toujours combiné avec du sulfure d'arsenic.

*Antimoine.* — En ajoutant l'hydrosulfite de soude aux solutions des sels d'antimoine, en quantité insuffisante, on obtient de l'antimoine métallique, en l'ajoutant en excès, c'est le sulfure d'antimoine qui précipite.

Le Bismuth se précipite de ses sels à l'état métallique ou colloïdal.

*Titane.* — Les solutions neutres ou faiblement alcalines de titane se colorent en rouge-violet intense, pendant que le titane tétravalent se transforme en titane trivalent. A cette réaction correspond vraisemblablement l'équation suivante :



Knecht <sup>(36)</sup> a trouvé que l'acide sulfureux est réduit par le chlorure de titane à l'état de l'acide hydrosulfureux. La réaction est réversible.

*L'action de l'hydrosulfite de soude sur les sels métalliques* a été aussi étudiée par Brunck <sup>(37)</sup>.

Brunck a montré que la réduction par l'hydrosulfite de soude d'un certain nombre de métaux comme le zinc, le cadmium, l'aluminium, l'indium, le thallium, le germanium, le zirkonium, le molybdène, le tungstène, le cobalt, le nickel ne présente pas d'intérêt au point de vue de l'analyse car leurs sels sont réduits incomplètement

---

(36) *Ber.*, t. 36, p. 166, 1903.

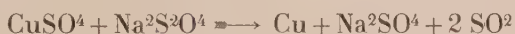
(37) *Lieb. Ann.*, t. 327, p. 240-250, 1903 ; *Lieb. Ann.*, t. 336, p. 281, 1904.

à l'état colloïdal, soit à l'état de métal, soit à l'état de sulfure.

*Uranium.* — Les sels d'uranium hexavalents sont réduits en sels tétravalents d'après Kohlschutter et Rossi <sup>(38)</sup> et d'après Brunck <sup>(39)</sup>.

L'acétate et le nitrate d'uranium sont précipités à l'état de sulfate d'uranium vert.

*Cuivre.* — L'hydrosulfite de soude réduit le cuivre dans ses solutions ammoniacales à l'état cuivreux, puis à l'état de cuivre métallique. Avec des solutions de cuivre diluées et neutres, on obtient après un temps plus ou moins long, une solution colloïdale de cuivre d'un rouge intense. Si l'on ajoute quelques gouttes d'hydrosulfite dans une solution concentrée et neutre de sulfate de cuivre, il se forme un précipité rouge-brun, qui montre que la réduction va jusqu'à la formation de cuivre métallique en passant intermédiairement par l'oxyde cuivreux. Un excès d'hydrosulfite donne facilement du CuS, noir, suivant la réaction suivante :



Le chlorure cuivrique est réduit par l'hydrosulfite d'abord totalement en chlorure cuivreux qui se transforme lentement en cuivre métallique par un excès d'hydrosulfite de soude.

*Argent.* — Une solution diluée de nitrate d'argent devient brun foncé par l'addition de quelques gouttes d'hydrosulfite par suite de la formation d'un hydrosol d'argent, beaucoup plus stable que celui de cuivre. Les

(38) *Ber.*, t. 34, p. 1472, p. 291, 1901.

(39) *Lieb. Ann.*, t. 336, p. 291, 1904.

solutions concentrées de sels d'argent, précipitent immédiatement de l'argent métallique sous forme de précipité gris-noir. La précipitation est totale. D'après Brunck, le précipité contient toujours du soufre, ce qui est contraire aux opinions de Seyewetz et Bloch <sup>(41)</sup>.

*Or.* — Avec une solution diluée on obtient une solution rouge-pourpre de sel d'or colloïdale ; l'hydrosulfite de soude en excès précipite immédiatement le métal.

*Mercure.* — Est précipité avec l'hydrosulfite sous forme métallique dans ses solutions diluées ou concentrées, qu'elles soient neutres ou acides. S'il y a un excès d'hydrosulfite de soude, il se précipite du sulfure mercurique.

*Étain.* — Une solution de chlorure stannique concentrée et faiblement acidifiée par HCl, donne avec une solution d'hydrosulfite de soude à 10 % un précipité facilement soluble d'hydrosulfite stanneux très instable. Avec une solution diluée de chlorure stanneux, il y a formation intermédiaire d'hydrosulfite d'étain, puis décomposition spontanée de ce sel en sulfure d'étain. Cette précipitation est quantitative et permet la séparation quantitative de l'étain mélangé aux métaux du groupe.

*Plomb.* — Le plomb précipite de ses solutions neutres à l'état de sel instable, de l'acide hydrosulfureux de couleur noire.

*Manganèse.* — L'hydrosulfite n'a pas d'action sur les sels de manganèse. Le permanganate de potasse est réduit en solution acide et neutre à l'état de manganèse bivalent. En solution alcaline il y a une précipitation de peroxyde.

(41) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 35, p. 293, 1906.

*Fer.* — Les sels ferriques sont réduits par l'hydrosulfite immédiatement en sels ferreux <sup>(42)</sup>. En chauffant une solution d'un sel ferreux avec l'hydrosulfite, il se précipite du sulfure de fer.

*Palladium.* — Les sels de palladium en solution neutre ou acide sont réduits à l'état métallique. Le précipité qui contient toujours du sulfure de palladium est total.

La propriété réductrice de l'hydrosulfite présente un grand intérêt en chimie analytique pour la séparation du sélénium, de l'arsenic, du tellure et du bismuth. Son emploi est également avantageux à la place de  $H^2S$  pour la séparation du zinc du bismuth. D'après Brunck le bismuth précipité par l'hydrosulfite est absolument dépourvu de zinc. La coloration rouge-violette que donne l'hydrosulfite de soude avec des solutions neutres ou légèrement acides de titane tétravalent peut servir, d'après Fresenius <sup>(43)</sup> au dosage du titane.

Le nickel peut être précipité de ses solutions neutres ammoniacales ou acidulées par l'acide acétique, mais il ne précipite pas en présence des acides minéraux. On peut utiliser cette réaction pour la séparation du nickel de cuivre surtout en présence du zinc. La précipitation du cuivre a lieu plus facilement dans des solutions légèrement acides, mais en présence d'un très léger excès d'hydrosulfite, sans quoi le cuivre est mélangé de sulfure de cuivre. On peut de la même façon séparer le cadmium du zinc.

La méthode d'Orloff <sup>(44)</sup> utilisée pour le dosage de

---

(42) МОНН, *Zeitsch. f. analyt. Ch.*, t. 12, p. 138, 1873.

(43) *Zeitsch. f. analyt. Ch.*, t. 24, p. 410, 1885.

(44) *Chem. Zentralblatt*, I, p. 692, 1905.

l'hydrosulfite de soude par les sels mercuriques peut être employée inversement pour le dosage du mercure et pour sa séparation. Le mercure précipite complètement à l'état métallique, même en présence d'acide libre.

Le cuivre précipite facilement de ses solutions acides en présence du fer, du zinc, du nickel et du cobalt.

L'hydrosulfite de soude constitue un réactif très sensible des sels d'or et des sels de platine, grâce à la coloration caractéristique que fournit leurs solutions colloïdales.

*Platine.* — La solution jaune de chlorure est transformée en solution rouge foncé de tétrachlorure de platine.

Les *chlorates*, *iodates* et les *bromates* sont réduits, d'après Bollenbach <sup>(44)</sup> à l'état d'iodure, chlorure et de bromure, les halogènes peuvent alors en être précipités par le nitrate d'argent suivant la méthode habituelle. Les méthodes volumétriques de dosages des hydrosulfites par les sels cuivriques peuvent aussi servir inversement, d'après Bernthsen, au dosage du cuivre <sup>(45)</sup>. De même la méthode à l'alun de fer peut servir, d'après Bollenbach, de méthode de dosage quantitatif volumétrique du fer.

*Dosage d'oxygène dissous dans l'eau par l'hydrosulfite de soude.* — C'est Schutzenberger <sup>(46)</sup> qui a établi le premier diverses méthodes de dosage de l'oxygène de l'eau par l'hydrosulfite, qui sont utilisables pour les recherches biologiques. Sa méthode plusieurs fois transformée <sup>(47)</sup>.

---

(44) *Chem. Zeit.*, t. 32, p. 146, 1908.

(45) *Ber.*, t. 13, p. 2277-2283, 1880.

(46) *C. R.*, t. 75, p. 879, 1872.

(47) *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 19, p. 152-156, 1873 ; *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 20, p. 145-159, 1873.

est basée sur le fait qu'une solution de sulfate de cuivre ammoniacal exactement titrée est transformée en sel cuivreux par l'hydrosulfite ; 1 cc. de cette solution connue de cuivre correspond à une quantité déterminée d'oxygène, on connaît ainsi la quantité d'oxygène absorbée par la solution d'hydrosulfite.

Schutzenberger opérait dans une atmosphère de gaz hydrogène. Il diluait avec de l'eau bouillie un volume connu d'une solution de carmin d'indigo et la réduisait à l'état d'indigo blanc au moyen d'une solution d'hydrosulfite titrée par le sulfate de cuivre. Il versait ensuite peu à peu dans la solution d'indigo chauffée à 50° à l'abri de l'air, une quantité connue de l'eau à analyser ; il se formait immédiatement une coloration bleue due à l'oxydation de l'indigo blanc par l'oxygène dissous dans l'eau. L'indigo bleu est ensuite titré en retour par l'hydrosulfite jusqu'à décoloration. La solution d'hydrosulfite doit être alcaline ou neutre, car en solution acide, il se forme  $H_2O_2$  par l'oxydation de l'indigo blanc.

Cette méthode serait supérieure à la méthode volumétrique de Bunsen et à celle de Mohr <sup>(48)</sup> dans laquelle on emploie l'alun de fer au lieu de sulfate de cuivre ammoniacal. Wangerin et Vorlaender <sup>(49)</sup> ont proposé une modification à la méthode de Schutzenberger en opérant en solution acide, à la température ordinaire, dans un courant de gaz d'éclairage. On obtient ainsi la moitié de quantité d'oxygène total. Ces auteurs ont montré qu'en solution acide et pour une faible concentration, l'eau oxygénée formée n'oxyde pas l'indigo blanc, ni l'hydro-

---

(48) *Zeitsch. f. analyt. Ch.*, t. 12, p. 138, 1873.

(49) *Zeitsch. f. Farben u. Textilind.*, t. 1, p. 281, 439-442, 1902.

sulfite et ne constitue pas une cause d'erreur pour le dosage.

D'après Franzen <sup>(50)</sup>, on peut également utiliser l'hydrosulfite de soude dans l'analyse des gaz pour le dosage de l'oxygène suivant l'équation :



*Réactions de réduction de l'hydrosulfite de soude avec des matières organiques.*

La propriété que possède l'hydrosulfite de soude de réduire facilement les matières organiques est utilisée dans la teinture pour le démontage des couleurs et dans l'impression comme rongeur.

Dans les laboratoires, on peut utiliser son grand pouvoir réducteur pour décomposer les molécules organiques en vue de leur analyse.

Nous citerons parmi les actions réductrices les plus importantes utilisées avec les composés organiques, les suivantes :

Réduction des colorants indigoïdes et des divers colorants de cuves ; réduction des colorants dérivés du di- et du triphénylméthane <sup>(51)</sup> ; réduction des groupes nitrés ou nitrosés <sup>(52)</sup> ; réduction des organométalliques arsénicaux <sup>(53)</sup>, des groupes carboxyles et des quinones.

---

(50) Ber., t. 39, p. 2069, 1906.

(51) GRANDMOUGIN, Ber., t. 40, p. 422-423, 1907 ; Ber., t. 40, p. 858-859, 1907 ; FISCHER et FRITZEN, Journ. f. prakt. Ch. (2), t. 79, p. 562-568, 1900.

(52) GRANDMOUGIN, Journ. f. prakt. Ch. (2), t. 76, p. 124-142, 1906.

(53) EHRLICH, Ber., t. 42, p. 17-47, 1909 ; Ber., t. 43, p. 917-927, 1910 ; Ber., t. 44, p. 1260, 3093, 1911.

## PREMIÈRE PARTIE

---

### Sur les dosages de l'hydrosulfite de soude en présence de ses produits de décomposition

Nous étant proposé d'étudier d'une part, l'influence de la concentration, de la lumière et de la température sur la décomposition de l'hydrosulfite de soude, d'autre part, l'action des oxydants et des antioxydants ou des stabilisateurs sur l'hydrosulfite, au moyen d'une série de dosages dans des conditions variables, nous avons soumis à l'étude les méthodes de dosage connues de l'hydrosulfite de soude. Pour suivre facilement l'altération des solutions neutres d'hydrosulfite de soude, nous avons d'abord recherché à quelle méthode de titrage il convient de donner la préférence parmi les procédés connus, pour exécuter en un temps très court un grand nombre de dosages sans risquer d'avoir des causes d'erreurs dues à l'altération des solutions pendant la durée du dosage.

Nous allons traiter ci-dessous dans un ordre historique ces méthodes de dosage de l'hydrosulfite de soude, que nous commencerons avec la plus ancienne méthode de l'indigo sulfoné

## ÉTUDE EXPÉRIMENTALE COMPARATIVE DES DIVERSES MÉTHODES DE DOSAGE

### Dosage de l'hydrosulfite de soude par l'indigo sulfoné

La méthode de dosage de l'hydrosulfite de soude au moyen des solutions d'indigo est basée sur les nombreuses observations faites par Schoenbein <sup>(1)</sup> avec l'acide hydrosulfureux, et sur son action sur des solutions d'indigo. Nous savons aujourd'hui que son liquide acide « n'était que l'acide hydrosulfureux libre », et son « liquide neutre » une solution diluée d'hydrosulfite de zinc. Schoenbein ne réussit pas à expliquer les réactions qu'il observa, mais il nota les phénomènes qui se produisent dans la décoloration des solutions d'indigo par ces différents composés.

La solution d'indigo décolorée par son « acide jaune brun » se recoloré bientôt même à l'abri de l'air et rapidement aux températures élevées. Cette recoloration est d'autant plus rapide que son liquide original était plus dilué. Sous l'influence des oxydants comme le Cl, Br, I,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ , les sels ferriques et les peroxydes, ainsi que sous l'action de l'hydrogène sulfuré il y a une recoloration très rapide.

D'autre part la solution d'indigo décolorée par l'acide de Schoenbein et neutralisé par un alcali p. e. par le carbonate de soude, ne se recoloré pas à l'abri de l'air, même par élévation de température. Mais on peut produire la recoloration rapide, en rajoutant  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

---

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 61, p. 193-224, 1854.

Schoenbein conclut de ces observations que dans les phénomènes précédents il ne s'agit pas d'une oxydation mais qu'une partie de l'oxygène est mise en liberté par la réaction, l'autre partie provient de l'oxygène dissous dans l'indigo. L'acide hydrosulfureux ou ses sels agissent simplement comme catalyseur de l'action de l'oxygène. Dès que l'acide ou ses sels sont décomposés, la recoloration se produit.

C'est Schutzenberger <sup>(2)</sup> qui a le premier indiqué une méthode de dosage de l'hydrosulfite de soude, basée sur la réduction du sulfate de cuivre ammoniacal.

Nous avons décrit ce procédé page 34 à propos du dosage de l'oxygène dissous dans l'eau par l'emploi de l'hydrosulfite de soude en présence de carmin d'indigo. Ces indications de Schutzenberger furent utilisées plus tard par Tiemann et Preusse <sup>(3)</sup> et par Koenig et Krauch <sup>(4)</sup> qui confirmèrent les résultats de la méthode de Schutzenberger sans y apporter de modifications appréciables.

D'autre part, Muller <sup>(5)</sup> a établi l'équation de la réaction de la réduction du sulfate de cuivre ammoniacal et de celle du carmin d'indigo. Il a reconnu qu'une molécule d'hydrosulfite de soude décolore quantitativement soit une molécule de sulfate de cuivre ammoniacal, soit une molécule de carmin d'indigo d'après les équations suivantes :

---

(2) *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 19, p. 152-156, 1873 ; *Bull. Soc. Chim.*, t. 20, p. 145-159, 1873.

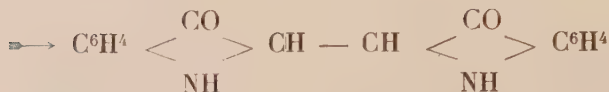
(3) *Ber.*, t. 12, p. 1768-1789, 1879.

(4) *Zeitsch. f. analyt. Ch.*, t. 19, p. 259-282, 1880.

(5) *Bull. Soc. Ind. Mulhouse* t. 32, 1874.

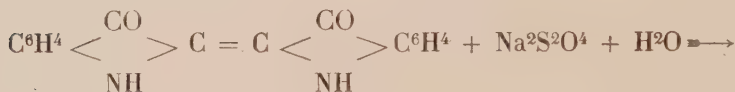


Indigo bleu

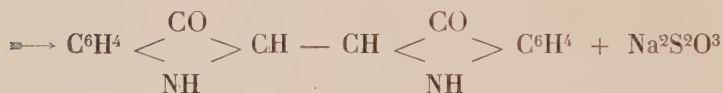


Indigo blanc.

ou en remplaçant l'hydrogène par l'hydrosulfite de soude :



Indigotine



Indigo blanc.

On peut donc titrer volumétriquement une solution d'hydrosulfite de soude, en opérant dans une atmosphère de gaz inerte, soit par décoloration d'une solution titrée de sulfate de cuivre, soit par décoloration d'une solution de titre correspondant de carmin d'indigo.

Bernthsen <sup>(6)</sup> utilisa les méthodes de dosages précédentes dans ses travaux sur l'hydrosulfite de soude, mais

(6) *Ber.*, t. 13, p. 2277-2283, 1880 ; *Ber.*, t. 13, p. 2283-2285, 1880.

il admettait la formule  $\text{Na}^2\text{SO}^2$  au lieu de  $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$ . C'est Bernthsen qui, le premier, détermina le titre d'une solution de carmin d'indigo pur, dans une atmosphère d'hydrogène. La solution de carmin d'indigo en milieu neutre vire du blanc au violet, au rouge, puis finalement au jaune, en milieu alcalin du bleu au jaune verdâtre puis au jaune. Le titre de la solution de carmin d'indigo employée était fixé par une solution titrée de sulfate de cuivre ammoniacal.

Knecht et Hibbert <sup>(7)</sup> considérèrent comme exacte la méthode de Bernthsen, mais ils y trouvèrent des inconvénients en l'appliquant au dosage de l'hydrosulfite en poudre. La plus grande difficulté de ce dosage réside dans la dissolution de l'hydrosulfite qui se décompose très vite avec dégagement de  $\text{SO}^2$ , si on ne stabilise pas la solution. Ils ont essayé cette stabilisation au moyen de la soude caustique, mais ont trouvé que cette solution se décompose en partie, après quelques secondes par suite de l'absorption d'oxygène et que l'action stabilisatrice de la soude ne se manifeste qu'après que cette décomposition partielle s'est produite. On ne peut donc pas dans ces conditions déterminer le titre exact de l'hydrosulfite de soude en poudre.

Ces auteurs modifièrent la méthode de Bernthsen et évitèrent la décomposition partielle de l'hydrosulfite de soude au moment de sa dissolution, en employant pour le dissoudre, une solution de bleu méthylène. Celle-ci

---

(7) *Ber.*, t. 40, p. 3825, 1907.

renferme un poids de colorant supérieur à celui qui peut être décoloré par la quantité d'hydrosulfite de soude employée, en opérant dans une atmosphère d'acide carbonique. On titre ensuite l'excès de bleu méthylène par une solution titrée de chlorure de titane.

Nous ferons remarquer que les dosages précédents ont été faits sur l'hydrosulfite de soude impur, car au moment où ils ont été indiqués on ne trouvait pas encore l'hydrosulfite de soude en poudre pur tel qu'on le prépare aujourd'hui.

Schutzenberger et Bernthsen élaborèrent une méthode de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau, ainsi que de l'indigotine au moyen de l'hydrosulfite de soude.

Inversement ce procédé peut être appliqué au dosage de l'hydrosulfite de soude soit en solution, soit en poudre. Comme nous l'avons déjà mentionné, à propos des teintures à la cuve, il est nécessaire d'utiliser de l'indigo sulfonique concentré et pur, et de connaître exactement la concentration de l'hydrosulfite des cuves. Les méthodes de dosage connues antérieurement étaient défectueuses, inconfortables et exigeaient une installation compliquée. La mise au titre à l'aide d'une solution cupro-ammoniacale n'était pas à l'abri des critiques (v. p. 53). Finalement avec la préparation de l'indigo synthétique et la possibilité de sa purification les inconvénients de cette méthode de dosage furent supprimés. En même temps la B. A. S. F. réussit à préparer de l'hydrosulfite en poudre, concentré et relativement stable. En 1905 la

B. A. S. F. (8) fit connaître tous les avantages du dosage de l'indigotine par l'hydrosulfite et vérifia que les impuretés de l'indigotine sont sans influence sur le dosage de l'hydrosulfite. D'autre part les erreurs faites pendant le virage sont minimales.

La mode d'opérateur décrit par B. A. S. F. est le suivant : On purifie l'indigo concentré d'après une méthode indiquée pour obtenir de l'indigo qui contient 100 % d'indigotine. On pèse 1 gr. de cet indigo, on le sulfone et on dilue à 1 litre. D'autre part, on prépare par sulfonation une autre solution d'indigo pour l'analyse.

La solution d'hydrosulfite est préparée en dissolvant à froid 3 à 4 gr. de produit concentré en poudre dans un litre d'eau distillée préalablement additionnée de 25 cm<sup>3</sup> de solution de soude caustique à 25° Bé.

La stabilité de l'hydrosulfite ne joue aucun rôle ici, car avant chaque dosage d'indigo, on titre l'hydrosulfite au moyen d'une solution d'indigo, dont on connaît la teneur ; aussitôt après on procède au dosage de la solution d'indigo à titrer. Le dosage doit se faire dans un gaz inerte après avoir chassé l'air par ébullition des solutions. On fait couler peu à peu l'hydrosulfite dans la solution d'indigo jusqu'à décoloration presque complète. On élève alors la pointe de la burette un peu au-dessus du liquide et on fait tomber l'hydrosulfite goutte à goutte en agitant légèrement jusqu'à l'instant précis où la coloration bleue disparaît.

On calcule le poids de l'indigotine contenu dans la

---

(8) Indigo pur, B. A. S. F., 1905.

solution d'indigo sulfoné à analyser par la formule générale :

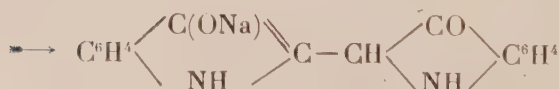
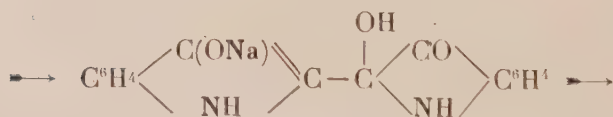
$$x = \frac{0.1 \cdot b}{a}$$

a = cc. hydrosulfite nécessaire pour décolorer 100 cc. de solution d'indigo à 0.1 %.

b = cc. hydrosulfite nécessaire pour décolorer 100 cc. de l'indigo à analyser.

Une modification concernant la purification de l'indigo brut a été proposée par Popplewer Bloxam <sup>(9)</sup> pour doser l'indigotine par la méthode au permanganate. Il précipite l'indigotine par l'acétate de potassium préalablement sulfoné jusqu'à l'obtention du composé tétra-sulfoné.

En 1927, Binz et Prange <sup>(10)</sup> contrôlèrent les solutions alcalines des cuves, en supposant que la soude caustique agit sur l'indigotine, en donnant un produit d'addition selon les équations suivantes :



(9) *Chem. News*, 149, 1906.

(10) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 40, p. 1474, 1927.

On pouvait donc représenter le sel de sodium de l'indigo blanc sous une forme cétonique et d'autre part sous forme énolique. Naturellement un excès d'alcali forme le sel peu soluble de l'indigo blanc. Les mêmes auteurs observèrent l'action catalytique de certains composés aminés sur la réduction de l'indigo par l'hydrosulfite de soude. La présence de la pyridine accélère sensiblement la décoloration de l'indigotine.

Le carmin d'indigo qui ne se réduit pas par  $H^2S$  en présence de certains corps basiques, se réduit ainsi immédiatement même à la température ordinaire.

---

### **Méthode de dosage par décoloration d'une solution titrée de l'indigo sulfonique**

*Dosage de l'hydrosulfite en solution.* — Nous avons suivi la méthode de la B. A. S. F. en titrant la solution d'hydrosulfite à l'aide d'une solution type d'indigo pur, de teneur connue, que nous appellerons « indigo normal » et avons déterminé son titre par rapport à un indigo chimiquement pur. La réduction de l'indigo se fait sous sa forme soluble de l'indigo disulfonique.

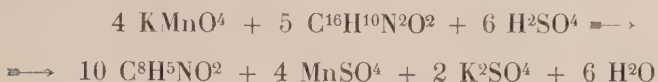
*Préparation de l'indigo chimiquement pur.* — On fait bouillir plusieurs fois l'indigo pur (Kuhlmann) avec de l'acide sulfurique chimiquement pur à 10 % et on le lave à l'eau distillée chaude. Ensuite on le fait dissoudre entre 40-45° C. dans un mélange de solution d'hydrosulfite et

de soude caustique (1 partie d'indigo, 8 parties de la solution de soude caustique 25° Bé, 1 1/2 partie d'hydrosulfite concentré, 10 parties d'eau). On filtre la dissolution d'indigo réduit et on précipite l'indigo par insufflation d'air. On filtre et on lave à l'acide chlorhydrique chimiquement pur dilué, ensuite à l'alcool. On sèche l'indigo à 100°, on le broie finement et on le fait bouillir pendant 10 minutes avec de l'acide acétique cristallisable, on filtre vite à chaud. On le fait cristalliser par refroidissement. Il se dépose des cristaux d'indigo, on filtre et on lave successivement à l'alcool, à l'éther et à l'acide chlorhydrique pur, dilué et chaud. On sèche les cristaux entre 105-110° C.

*Préparation de la solution d'indigo sulfonique.* — On réduit en poudre impalpable, l'échantillon d'indigo ; on en pèse exactement 1 gr. et on le verse dans un erlenmeyer renfermant 15 cc. d'acide sulfurique à 66° Bé. Avec une petite baguette de verre, que l'on abandonne ensuite dans le mélange, répartir aussi régulièrement que possible l'indigo dans l'acide, puis avec 15 autres centimètres cubes du même acide, rincer les bords du vase ainsi que la baguette de verre et abandonner le tout pendant 2-3 heures dans une étuve chauffée entre 50-55° C. Entre temps remuer le tout une fois. On solubilise ainsi intégralement l'indigo tout en évitant de l'altérer ce qui se produit facilement lorsque la température est trop élevée. Après refroidissement complet de la solution sulfurique d'indigo, la verser dans de l'eau froide, rafraîchir le tout à 15° C., compléter à 1 litre avec de l'eau et filtrer. La solution ainsi obtenue doit être conservée à

l'abri de l'air dans un flacon bien bouché peint en noir, où elle se maintient sans altération appréciable.

*Dosage de l'indigo par le permanganate de potasse.* — L'emploi de cette méthode se base sur la transformation de l'indigo en isatine par oxydation en solution sulfurique.



L'analyse présente l'inconvénient de ne pas permettre de saisir nettement, en fin de titrage, le virage du bleu en jaune clair. Sous l'action du permanganate on obtient une couleur brun-sale et rouge, surtout si on utilise des indigos qui contiennent de l'indirubine. Selon les indications de la B. A. S. F. il n'est pas possible d'énoncer des règles précises permettant de reconnaître le point final du titrage et le coup d'œil nécessaire doit être acquis par l'habitude. A cette condition, pour des indigos purs ou pour des indigos raffinés, les chiffres obtenus sont tout à fait exacts.

*Mise au titre de la solution de permanganate.* — Nous avons établi le pouvoir oxydant de la solution de permanganate par la méthode bien connue de l'acide oxalique.

Un gr. d'acide oxalique équivaut théoriquement à 1.03968 gr. d'indigotine.

*Dosage volumétrique de l'indigo par le permanganate de potasse.* — Nous avons filtré la solution disulfonique d'indigo avant chaque dosage. De cette solution,

qui contient environ 1 gr. d'indigo, nous avons pris 50 cc. et l'avons dilué dans 1 litre d'eau. Cette solution était titrée avec la solution de permanganate en agitant bien régulièrement. La couleur bleue doit faire progressivement place à une teinte olive, et à partir de ce moment on fait couler le permanganate goutte à goutte jusqu'au virage jaune clair. On ajoute le permanganate jusqu'à disparition de toute trace de teinte verdâtre.

*Préparation de la solution d'hydrosulfite en vue de son dosage.* — Puisqu'il s'agissait de déterminer le titre exact des solutions d'hydrosulfite de différentes concentrations, nous avons préparé les solutions d'hydrosulfite soigneusement à l'abri de l'air, dans un courant de  $\text{CO}_2$  et nous les avons maintenues pendant les dosages dans une atmosphère de gaz d'éclairage. Les quantités d'alcali (soude caustique) nécessaire, d'une part, pour la stabilisation de l'hydrosulfite, d'autre part comme facteur indispensable pour le virage net agissant comme dissolvant sur l'indigo blanc formé, variaient suivant les concentrations des solutions. Nous avons fait plusieurs dosages en même temps avec la même solution d'hydrosulfite et nous avons reconnu les inconvénients de l'alcali dans les différentes méthodes de dosage.

Nous avons utilisé des solutions fraîchement préparées pour chaque nouvelle série d'analyses, même si la solution n'avait pas diminué d'une façon sensible le pouvoir réducteur. Nous prenions cette précaution non seulement en nous basant sur le fait que le changement de couleur de la solution d'indigotine lors du titrage se fait d'autant plus nettement que la solution d'hydrosulfite

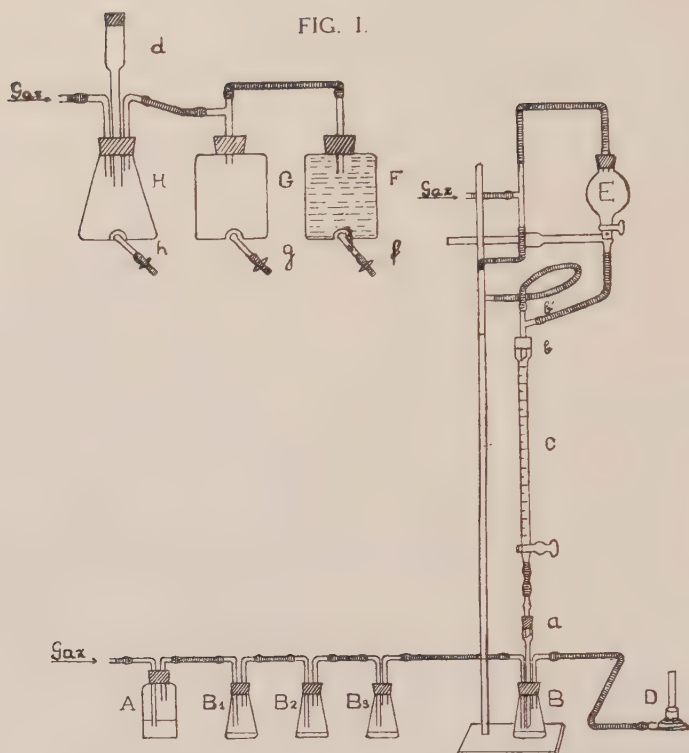
est plus fraîchement préparée, mais en évitant la présence d'une quantité importante de produits de décomposition pour diminuer les possibilités d'erreur par rapport aux autres méthodes de dosage. Nous avons effectué parallèlement à ces solutions titrées d'hydrosulfite des dosages sur l'hydrosulfite en poudre dont les solutions étaient préparées avec toutes les précautions que nous avons indiquées plus haut.

*Le titrage.* — Comme gaz inerte nous nous sommes servis du gaz d'éclairage. Pour utiliser un dispositif pratique, il fallait prendre en considération la rapidité des titrages, le grand nombre des dosages simultanés. En même temps il fallait tenir compte des changements répétés des récipients contenant les solutions pour éviter leur altération possible avant et pendant les dosages. Nous avons utilisé pour ces dosages l'appareil représenté dans la figure N° 1. (page 50).

Avant de commencer le titrage il faut chasser l'air des récipients à l'aide d'un fort courant de gaz d'éclairage.

Comme plusieurs titrages doivent être conduits rapidement et simultanément nous avons utilisé quatre Erlenmeyer de 250 cc. B<sup>1</sup> B<sup>2</sup> B<sup>3</sup> B comme récipients des solutions d'indigo à titrer. Ces récipients servent au refroidissement de la solution d'indigo, privée de son oxygène dissous par ébullition. Le dernier (B) fermé par un bouchon de caoutchouc portant trois tubes sert directement pour le titrage. Le gaz entre par le tube qui descend jusqu'au niveau de la solution à titrer et il sort par un tube court et recourbé, relié à un bec Bunsen (D). Le

FIG. 1.



F — Flacon noirci renfermant la solution d'hydrosulfite de soude à l'abri de la lumière.

G — Flacon renfermant la solution d'hydrosulfite exposée à la lumière diffuse.

H — Vase en verre pyrex renfermant la solution d'hydrosulfite exposée aux rayons ultra-violet.

E — Entonnoir à robinet communiquant par la tubulure *b* avec la burette C utilisée pour le titrage, qui est reliée par la tubulure *b'* avec le tube amenant le gaz d'éclairage.

B — Erlenmeyer relié à la burette C par le tube *a* dans lequel circule un courant de gaz d'éclairage qui se lave dans un flacon A renfermant une solution d'hydrosulfite de soude alcaline.

B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> — Erlenmeyers de 250 cc. renfermant les solutions d'indigo sulfoné bouillies et refroidies dans un courant de gaz d'éclairage qui servent au titrage de l'hydrosulfite.

A — Flacon laveur renfermant une solution d'hydrosulfite de soude dans laquelle barbotte le gaz d'éclairage avant de se rendre dans les réipients B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B.

troisième tube d'environ 1 cm. de diamètre qui se trouve près du niveau de la solution à titrer est relié par un caoutchouc à la burette (d'une contenance de 25 cc.).

Pour titrer la solution, on ferme le robinet de la burette, puis on fait passer le courant de gaz d'éclairage pour refroidir les solutions d'indigo. On ouvre ensuite le robinet de la burette et on fait passer un fort courant de gaz d'éclairage. On ferme de nouveau ce robinet, on remplit la burette de solution d'hydrosulfite et en agitant fortement l'Erlenmeyer on fait couler rapidement la plus grande partie de l'hydrosulfite. Vers la fin du titrage on laisse couler l'hydrosulfite goutte à goutte jusqu'à décoloration du liquide. La couleur de la solution passe du bleu pur au vert clair, puis finalement au jaune ou au brun. Le flacon laveur (A) contenant une solution alcaline d'hydrosulfite sert pour la purification du gaz. Son contenu doit être renouvelé à chaque nouvelle série de dosages au moins une fois en 24 heures.

*Dosage de l'hydrosulfite en poudre.* — Nous avons fait quelques essais de dosage de l'hydrosulfite en poudre par la solution d'indigo en opérant comme suit :

On introduit une quantité pesée d'hydrosulfite en poudre dans la solution d'indigo sulfoné privée par ébullition de son oxygène dissous, après l'avoir laissée refroidir dans un courant de gaz d'éclairage. L'hydrosulfite en poudre est pesé dans des petits tubes de verre mince scellés. On fait tomber le tube contenant de l'hydrosulfite dans la solution d'indigo, et on fait passer un fort courant de gaz d'éclairage, puis on brise le tube par une vive agi-

tation et après dissolution de l'hydrosulfite on titre en retour l'indigo en excès par une solution titrée d'hydrosulfite.

---

### Dosage de l'hydrosulfite par le sulfate de cuivre ammoniacal

L'hydrosulfite de soude réduit le sulfate de cuivre ammoniacal d'abord à l'état d'oxydule de cuivre, puis de cuivre métallique avec un excès du réducteur suivant la réaction suivante :



La solution bleue vire au jaune clair. Schutzenberger supposait que dans cette oxydation il se formait un acide de la série thionique. Il utilisait cette réaction pour fixer le titre de la solution d'hydrosulfite, qui servait pour le dosage de l'oxygène libre ou dissous. L'opération était faite dans un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage.

Schutzenberger, dans son deuxième mémoire <sup>(11)</sup>, fixe le titre d'une solution d'hydrosulfite avec une solution de sulfate de cuivre ammoniacal (4.46 gr. de sulfate de cuivre dissous dans l'eau, on ajoute un excès d'ammoniaque et l'on étend à un litre). Il fait couler l'hydrosulfite de cuivre jusqu'à décoloration complète. En ajoutant 1 à 2 gouttes de plus d'hydrosulfite à la solution décolorée, elle prend une teinte jaune clair, annonçant la réduction de l'oxyde cuivreux à son tour.

---

(11) *Bull. Soc. Chim.*, t. 20, p. 145-159, 1873.

Schutzenberger étudia de même, la recoloration de l'oxyde cuivreux ammoniacal, qui survient même à l'abri de l'oxygène. Il mit en valeur son hypothèse du partage de l'oxygène (de l'oxygène dissous ou libéré pendant la réduction) en deux parties dont l'une transforme le réducteur en sulfite et l'oxyde cuivreux en oxyde cuivrique et l'autre reste dans le liquide sous forme inactive.

Schoenbein suppose que l'oxygène dissimulé est sous forme d'eau oxygénée, mais Schutzenberger n'arrive pas à le prouver.

Toutefois, cet oxygène ne pouvait être mis en évidence que dans les conditions où l'eau oxygénée se décompose (élévation de la température et alcalinité), mais ceci n'était qu'une preuve indirecte de la formation d'eau oxygénée.

En 1880, Bernthsen <sup>(12)</sup> modifie le dosage de l'hydrosulfite par le sulfate de cuivre ammoniacal. Il trouve que l'hydrosulfite préparé pour les dosages par Schutzenberger contient une quantité importante de sulfite et d'hyposulfite qui peuvent réduire les oxydes cuivreux pendant le dosage. Il prépare l'hydrosulfite à un état plus pur. Pour améliorer la netteté du virage de sulfate de cuivre ammoniacal au moment de la décoloration du sulfate de cuivre par l'hydrosulfite, il propose d'ajouter quelques gouttes de carmin d'indigo et de poursuivre le titrage jusqu'à la coloration jaune clair.

---

(12) *Ber.*, t. 13, p. 2277-2285, 1880.

Rappelons que c'est à l'aide des dosages par la solution de sulfate de cuivre que Bernthsen <sup>(13)</sup> a établi la formule  $\text{Na}_2\text{S}^2\text{O}_4$  pour l'hydrosulfite de soude. La formule  $\text{NaHSO}^2$  établie par Schutzenberger ne peut être adoptée si l'on se base sur l'oxydation par le sulfate de cuivre.

Les résultats des dosages de Bernthsen établis suivant ses dosages de l'hydrosulfite avec une solution déterminée de sulfate de cuivre prouvent que pour 1 at. de soufre du  $\text{Na}_2\text{S}^2\text{O}_4$ , 1 mol.  $\text{CuSO}_4$ . 5 Aq. doit être utilisée à la réduction :  $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}^2\text{O}$ .

Bernthsen étudia l'action des impuretés sur une solution d'hydrosulfite préparée d'après les anciens essais par l'action du zinc sur des solutions de bisulfite. L'action des solutions d'hyposulfite et de bisulfite est très sensible, surtout sur des solutions d'oxyde cuivreux, si on les fait réagir en excès. Mais, étant donné que pendant le titrage l'hydrosulfite réagit avant ces produits, les erreurs sont négligeables.

Brunck <sup>(14)</sup>, qui étudia l'action de l'hydrosulfite sur des sels métalliques, contrôla l'observation faite par Schutzenberger que, dans la réaction du  $\text{CuSO}_4$  sur l'hydrosulfite, il se produit une coloration rouge due à la formation d'hydrure de cuivre et de cuivre métallique. L'hydrure de cuivre se transforme ensuite en sulfure de cuivre pendant qu'il réagit partiellement avec l'acide sulfureux. En faisant tomber quelques gouttes d'une solution d'hydrosulfite sur une solution de  $\text{CuSO}_4$ ,

---

(13) *Ber.*, t. 38, p. 1048-1068, 1905.

(14) *Lieb. Ann.*, t. 327, p. 240-250, 1903.

Brunck observa la coloration momentanée en jaune, puis en rouge brunâtre, suivie bientôt par la formation d'un précipité rouge brun qui, d'après Brunck, n'est pas de l'hydrure de cuivre, car il ne renferme pas d'hydrogène. Si l'on ajoute à la solution un grand excès d'hydrosulfite, le cuivre précipite lentement à l'état métallique. Inversement, si l'on ajoute à l'hydrosulfite en solution une certaine quantité de la solution de sulfate de cuivre, il se forme un précipité brun qui ne tarde pas à noircir par suite de formation de sulfure de cuivre. Brunck représente la réaction comme suit :

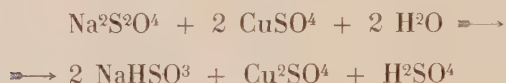


Dans l'action d'un excès d'hydrosulfite de soude sur une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, il se forme du cuivre métallique. Cette réduction serait due, d'après Meyer, à la formation d'acide hydrosulfureux libre d'après les équations suivantes :



Cet acide hydrosulfureux reste stable pendant un certain temps, même en présence des sels cuivreux ; mais, après, la réduction se poursuit pendant que le cuivre métallique précipite. Dans des solutions concentrées, cette précipitation de cuivre métallique est très rapide. Dans des solutions très diluées, le cuivre réduit se présente à l'état colloïdal et le liquide se colore en rouge.

L'oxydation de l'hydrosulfite de soude par le sulfate de cuivre ammoniacal peut être représentée par l'équation suivante :



Par l'excès d'hydrosulfite, l'oxyde cuivreux se réduit en cuivre métallique. A une température élevée, les sulfites formés réagissent sur le sulfate de cuivre.

Selon Jellinek <sup>(15)</sup>, le meilleur mode opératoire pour le dosage de l'hydrosulfite de soude, soit en poudre, soit en solution, par le sulfate de cuivre ammoniacal, est le suivant : ajouter à l'hydrosulfite une solution de sulfate de cuivre ammoniacal en excès et retitrer la solution bleue avec une solution titrée d'hydrosulfite. Après la décoloration on y ajoute quelques gouttes de solution d'indigotine selon les indications de Bernthsen et on titre jusqu'à la coloration jaune clair. Si on laissait couler le sulfate de cuivre pour titrer directement la solution d'hydrosulfite, l'excès d'hydrosulfite réduirait le sel de cuivre partiellement à l'état métallique.

Pour la préparation de la solution de sulfate de cuivre on pèse une certaine quantité de  $\text{CuSO}^4 \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$  cristallisé, on le dissout dans l'eau, puis on ajoute de l'ammoniaque et on dilue au volume prévu. On dose le cuivre dans la solution par voie électrolytique ou gravimétrique. La solution titrée d'hydrosulfite nécessaire pour le dosage doit avoir une concentration de 2 à 4 %. Pour

---

(15) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 70, p. 99-100, 1911.

la préparer, on fait dissoudre dans l'eau la poudre concentrée d'hydrosulfite et on ajoute de la soude comme stabilisateur. On titre cette solution avec une solution de sulfate de cuivre de concentration connue. A cause de l'instabilité des solutions, même alcalines, d'hydrosulfite, le contrôle du titre est recommandé avant chaque dosage. Jellinek trouve une erreur de 0,5 à 1 % pendant la durée de deux dosages, due à l'instabilité du titre. L'influence des produits de décomposition de l'hydrosulfite, tels que le bisulfite et l'hyposulfite de sodium, est très faible, surtout en solution alcaline.

La réaction de l'hydrosulfite sur le sulfate de cuivre fut également étudiée par Myers et Firth <sup>(1)</sup>. L'observation de Schutzenberger et de Meyer que, pendant la réaction, — qui dépend d'ailleurs de la concentration des solutions utilisées, — il se formait de l'hydrure puis du sulfure de cuivre, fut contrôlée par les auteurs mentionnés. Ils ont fait réagir des solutions de concentrations variables d'hydrosulfite et de sulfate de cuivre et ont constaté que l'apparition du précipité rouge de cuivre métallique est immédiate si on laisse tomber une goutte d'une solution d'hydrosulfite très diluée sur la solution concentrée de sulfate de cuivre. En augmentant la concentration de l'hydrosulfite, le précipité devient plus foncé, noir même. Ils ne constatent pas la présence d'hydrure de cuivre, mais la coloration rouge provient de la transformation de l'oxyde cuivrique en oxyde cuivreux, puis en cuivre métallique colloïdal très

---

(16) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 80, p. 93, 1913.

actif. Le précipité noir montre la présence du soufre suivant ce tableau :

| No | Partie<br>d'hydrosulfite | % Cu      % S     |      |
|----|--------------------------|-------------------|------|
|    |                          | dans le précipité |      |
| 1  | 1                        | 96,0              |      |
| 2  | 2                        | 94,0              |      |
| 3  | 3                        | 92,0              |      |
| 4  | 4                        | 94,0              |      |
| 5  | 10,0                     | 96,0              |      |
| 6  | 12,0                     | 75,0              | 8,0  |
| 7  | 15,0                     | 65,0              | 19,0 |
| 8  | 20,0                     | 61,0              | 29,0 |

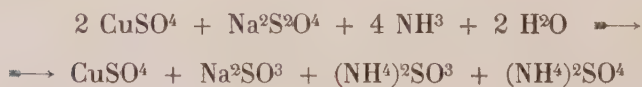
1 partie d'hydrosulfite = 0,3 gr.

En présence d'un excès d'hydrosulfite, le précipité renferme les proportions suivantes de soufre :

| %  | 1    | 2    | 3    |
|----|------|------|------|
| Cu | 65,7 | 64,0 | 67,0 |
| S  | 30,6 | 30,0 | 31,0 |

On voit donc que la formation des sulfures peut être importante dans certaines conditions.

La modification de la méthode du titrage faite par Bosshard et Grob <sup>(17)</sup> est représentée par l'équation suivante :



(17) *Zeitsch. f. analyt. Ch.*, t. 53, p. 122, 1914 ; *Ann. ch. analyt.*, t. 24, 1914.

Ils opèrent dans un courant de gaz inerte pour éviter la formation de cuivre métallique. Ils versent dans la solution ammoniacale de sulfate de cuivre, l'hydrosulfite presque suffisant, puis ils ajoutent 1 à 2 gouttes d'une solution de carmin d'indigo et font couler du sulfate de cuivre jusqu'à la coloration bleue.

L'examen des diverses méthodes de dosage de l'hydrosulfite par le sulfate de cuivre ammoniacal et les avantages et inconvénients de chacune d'elles nous a conduit à donner la préférence à la méthode indirecte de Bosshard et Grob pour l'hydrosulfite de soude en poudre et à celle de Bernthsen pour le titrage des solutions d'hydrosulfite.

Dans ces titrages nous avons utilisé une solution de sulfate de cuivre cristallisé à 5 %, dans laquelle nous avons fixé la teneur exacte en cuivre par la méthode volumétrique de Haën Law <sup>(18)</sup> basée sur l'action de l'iodure de potassium sur le sel cuivrique et titrage de l'iode libéré.

Pour la préparation et le titrage des solutions d'hydrosulfite de soude, nous avons observé toutes les prescriptions que nous avons indiquées plus haut pour éviter l'altération de ces solutions pendant le dosage.

---

### Dosage de l'hydrosulfite par le sulfate ferrique

Cette méthode de dosage fut introduite après les pre-

---

(18) TREADWELL, *Manuel d'analyse quantitative*.

miers essais de Mohr <sup>(19)</sup>, qui dose l'oxygène libre, ou dissous, par l'hydrosulfite de soude en présence d'alun ferrico-ammoniacal et de sulfocyanure de potassium comme indicateur. On titre jusqu'à la disparition de la coloration jaune du sel ferrique. Mohr, faisant la comparaison entre cette méthode et celle du sulfate de cuivre utilisée pour doser l'oxygène dissous dans l'eau, trouve plus avantageux l'emploi du sel ferrique, qui se réoxyde plus lentement après sa réduction que l'oxyde cuivreux.

Dans la réduction du sel ferrique par l'hydrosulfite il se forme de l'acide sulfureux, qui agit aussi sur l'oxyde de fer. A cause de ces erreurs possibles, Mohr ne recommande pas l'emploi de l'alun de fer pour doser l'oxygène dissous.

Bollenbach <sup>(20)</sup>, reprenant l'étude de la réduction des sels ferriques par l'hydrosulfite, montra que la réduction momentanée des sels ferriques est suivie d'un dégagement de  $\text{SO}_2$  et d'un précipité de soufre, qui disparaît rapidement en agitant le liquide. Ces observations étaient faites à l'abri de l'air, dans une atmosphère de  $\text{CO}_2$ , d'hydrogène ou de gaz d'éclairage. Pour accentuer le virage, Bollenbach utilisait comme indicateur le sulfocyanure de potassium. Mais un léger excès de cet indicateur modifie les chiffres du titrage, qui conduit à des résultats très différents. Bollenbach remplaça l'indicateur par une solution titrée de sulfocyanure de fer et obtint des résultats très constants. En faisant varier la

---

(19) *Zeitsch. f. analyt. Ch.*, t. 12, p. 133, 1873.

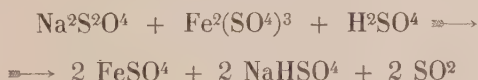
(20) *Chem. Zeit.*, t. 32, p. 146-148, 1908.

quantité d'acide chlorhydrique, même si la quantité d'indicateur et le volume des liquides restent constants, il y a une variation dans la quantité d'hydrosulfite employée. La présence de l'acide sulfurique en n'importe quelle quantité est sans action nuisible.

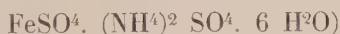
Au moment de la décoloration du sel ferrique en présence du sulfocyanure, Bollenbach indique, pour augmenter la netteté du virage, l'addition de quelques gouttes de solution d'indigotine comme indicateur.

Comme la réoxydation des sels ferreux pendant le dosage ne peut pas donner des erreurs importantes, l'emploi d'un gaz neutre est inutile, ainsi que le montrent des titrages comparatifs faits en présence et en l'absence de gaz. Toutefois, les solutions utilisées doivent être préparées avec de l'eau bouillie et refroidie pour chasser l'oxygène dissous dans l'eau.

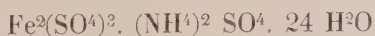
Suivant Bollenbach, l'équation de la réaction est la suivante :



On détermine le titre d'une solution d'hydrosulfite par une solution de sel de Mohr



D'autre part, on prépare une solution titrée de sulfate ferrique ammoniacal :



On ajoute à 20 cc. de cette solution de sel ferrique

quelques cc. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de sulfocyanuré, puis on fait couler la solution d'hydrosulfite jusqu'à la disparition de la couleur rouge. On ajoute ensuite 1 à 2 gouttes d'indigotine et on titre jusqu'à la disparition de la couleur bleue.

Bollenbach exécuta un grand nombre de titrages par cette méthode : d'une part avec des solutions d'hydrosulfite d'une concentration de 2,5 à 30 ‰, d'autre part avec des solutions ferriques contenant 0,7 gr., 2 gr. et 15 gr. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par litre et obtint ainsi des résultats très constants.

Rupp <sup>(21)</sup> a modifié la méthode de Bollenbach. Il prend comme sel ferrique l'alun ammoniacal (2 gr.) dissous dans 15 cc. d'eau en présence de 10 cc. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (à 20 %) et de 3 à 4 gouttes de sulfocyanure de potassium comme indicateur. Il dose l'hydrosulfite en poudre en l'ajoutant à la solution d'alun de fer et détermine par talonnement la quantité juste nécessaire pour obtenir la décoloration.

Deux gr. d'alun de fer correspondent à 0,361 gr. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Le dosage se fait à l'air libre, avec une erreur possible de 0,3 %.

Roth <sup>(22)</sup> indiqua une méthode de dosage de l'hydrosulfite de soude, soit en poudre, soit en solution, qui est basée, comme celle de Rupp, sur la réduction de l'alun ferrico-ammoniacal, mais dans laquelle cet auteur uti-

---

(21) *Chem. Zeit.*, t. 42, 1924 ; *Ann. chim. analyt.*, t. 88, 1925.

(22) *Zeitsch. f. angew. Ch.*, p. 645, 1926.

lise comme indicateur l'acide salicylique en présence d'acétate de soude au lieu de sulfocyanure de potasse.

La technique de ce procédé diffère notablement de celle de la méthode de Rupp. Les résultats qu'elle fournit étant très constants, nous indiquons ci-dessous les détails du mode opératoire, ayant utilisé cette méthode de dosage au cours de nos travaux.

#### *Dosage de l'hydrosulfite de soude en solution.*

On prépare une solution de sulfate ferrique ammoniacal en présence d'acétate de soude et d'acide salicylique en opérant comme suit :

Dans 25 cmc. d'eau distillée, ajouter, pour chasser l'air dissous, 1 à 2 cc. d'acide acétique cristallisable et quelques grammes de bicarbonate de soude, puis 0,1 gr. d'acide salicylique et 10 cc. d'une solution d'acétate de soude à 50 %. On dissout ensuite 10 cc. d'une solution de sulfate ferrique 1/10 N titrée. Le liquide devient rouge foncé. On ajoute encore un peu de bicarbonate de soude et on fait couler ensuite rapidement la solution d'hydrosulfite jusqu'à la coloration rose, puis goutte à goutte jusqu'à décoloration.

Cette solution est préparée, d'après Roth, en dissolvant 3 gr. d'hydrosulfite de soude en poudre dans 100 cc. d'eau additionnée de 5 cc. de soude caustique à 40° B et diluée ensuite à 250 cc.

#### *Dosage de l'hydrosulfite en poudre.*

Dans 20 cc. de solution de sulfate ferrique ammoniacal préparée comme ci-dessus, on dissout une quan-

tité d'hydrosulfite de soude en poudre insuffisante pour produire la réduction totale du sel ferrique (0 gr. 15 à 0 gr. 17) et on dose l'excès de sel ferrique en retour par une solution titrée d'hydrosulfite de soude préparée comme nous l'avons indiqué précédemment.

Une molécule de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  réduisant deux molécules de fer, 1 cc. de la solution de sel ferrique 1/10 n. correspond à 0,00876 gr. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

L'atmosphère de gaz inerte n'est pas nécessaire, la réoxydation du sel ferrique réduit étant très lente.

---

### Dosage de l'hydrosulfite de soude par le ferricyanure de potassium

C'est Ekker <sup>(23)</sup> qui indiqua, en 1894, le principe de cette méthode, qui est basée sur la réduction du ferricyanure à l'état de ferrocyanure en présence de sel ferreux comme indicateur. Le bleu de Turnbull qui prend ainsi naissance se décolore dès qu'il y a un excès d'hydrosulfite.

L'équation de la réaction est la suivante :



L'acide sulfureux qui se forme pendant la réaction est sans influence sur les résultats.

(23) *Rec. Travaux chim. des Pays-Bas*, t. 13, p. 36-45, 1894 ; FRANK, *Zeitsch. f. Elektroch.*, t. 10, p. 451, 1904 ; BINZ et BERTRAM, *Zeitsch. f. angew. Ch.* t. 18, p. 170, 1905 ; BRUHNS, *Zeitsch. f. angew. Ch.*, t. 33, p. 92, 1920 ; FORMHALS, *Chem. Zeit.*, p. 819, 1920 ; JELLINEK, *Das Hydrosulfit*, I, p. 9, 1911 ; RUPP, *Ann. chim. analyt.*, p. 88, 1925 ; *Chim. et Ind.*, t. 40, 1926.

Nous avons vérifié expérimentalement cette méthode sur l'hydrosulfite de soude en solution et sur l'hydrosulfite en poudre.

*Dosage de l'hydrosulfite en solution. - Préparation de la solution titrée de ferricyanure de potassium,*

La solution de ferricyanure de potassium a été préparée en dissolvant environ 33 gr. de produit cristallisé dans un litre d'eau, puis on l'a titrée par la méthode de Lenssen-Mohr.

Pour titrer la solution d'hydrosulfite de soude nous avons introduit dans chacun des Erlenmeyer 10 cc. de la solution titrée de ferricyanure diluée avec 50 cc. d'eau, concentration qui nous a paru nécessaire pour obtenir un virage net. Ensuite, nous avons chassé de ces solutions, par ébullition, l'oxygène dissous. Après refroidissement dans un courant de gaz d'éclairage, nous y avons ajouté 2 cc. d'acide acétique cristallisable et quelques gouttes d'une solution de sulfate ferreux (10 gr. de  $\text{FeSO}_4$  dans 100 gr. d'eau acidifiée par  $\text{H}^2\text{SO}_4$ ). On remplit ensuite la burette avec la solution d'hydrosulfite dans le courant de gaz d'éclairage et on la fait couler dans la solution de ferricyanure jusqu'à la disparition de la couleur bleue. On déduit la teneur de la solution d'hydrosulfite de la quantité employée pour obtenir la décoloration.

*Dosage de l'hydrosulfite en poudre*

On prépare dans des Erlenmeyer, comme précédemment, les solutions de ferricyanure (20 cc.), on les dilue

à 100 cc. et on chasse l'oxygène dissous. Après refroidissement, on ajoute 4 cc. d'acide acétique et quelques gouttes de solution de sulfate ferreux. On y ajoute un léger défaut d'hydrosulfite en poudre (0 gr. 15), pesé dans des petits tubes en verre secs et fermés. On dose le ferricyanure en excès avec une solution d'hydrosulfite titrée par une des méthodes précédentes. On opère toujours dans un courant de gaz d'éclairage.

---

### Dosage de l'hydrosulfite par le chlorure d'argent

Nous avons étudié le dosage gravimétrique de l'hydrosulfite par le chlorure d'argent, bien que nous savions d'avance que, pour un grand nombre de cas, l'application de cette méthode, étant donné sa durée, n'est pas réalisable. Mais, ayant déjà étudié plusieurs dosages volumétriques, nous avons cherché à les contrôler par cette méthode gravimétrique basée sur la réduction quantitative des sels d'argent par l'hydrosulfite de soude.

Brunck <sup>(24)</sup>, qui étudia la réaction des sels métalliques avec de l'hydrosulfite de soude, observa que les sels d'argent donnent un précipité gris noir. Selon Brunck, ce précipité n'est pas purement métallique, mais il contient une certaine quantité de soufre.

Meyer <sup>(25)</sup>, qui constata que le cuivre peut être réduit de ses sels à l'état colloïdal, surtout si on le traite avec une solution d'hydrosulfite très diluée, trouva la même possibilité pour les sels d'argent. L'hydrosulfite de

---

(24) *Lieb. Ann.*, 327, p. 240-250, 1903.

(25) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 34, p. 51, 1903.

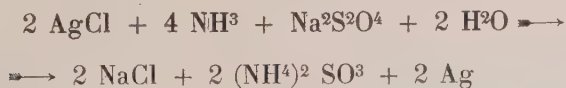
soude ajouté à une solution très diluée de nitrate d'argent colore la solution en brun foncé par formation d'argent colloïdal. Par chauffage ou en présence de chlorure d'ammonium, la solution devient noire et il se précipite de l'argent métallique.

Seyewetz et Bloch <sup>(26)</sup> constatèrent que le chlorure d'argent est réduit immédiatement par l'hydrosulfite de soude à l'état métallique, sans que les produits de décomposition réduisent le sel haloïde d'argent. Cette réduction est plus rapide si l'on utilise le chlorure d'argent ammoniacal.

Après avoir vérifié qu'on obtient des résultats constants, Seyewetz et Bloch établirent sur cette réaction une méthode très exacte de dosage de l'hydrosulfite de soude.

La solution d'hydrosulfite est préparée avec de l'eau distillée bouillie. Elle est conservée à l'abri de l'oxygène de l'air, puis introduite dans la solution ammoniacale de chlorure d'argent renfermant 4 à 5 fois la quantité de chlorure d'argent pouvant être réduite théoriquement. L'argent se précipite immédiatement. On le recueille, on le lave à l'eau ammoniacale, puis on le pèse sur filtre taré, ou après calcination dans un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage.

L'équation de la réaction est la suivante :




---

(26) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 35, p. 293, 1906.

Seyewetz et Bloch ont fait leurs essais avec des solutions d'hydrosulfite d'une teneur de 2 à 4 %.

Firth et Higson <sup>(27)</sup> ont confirmé les observations précédentes et ont utilisé cette méthode de réduction du chlorure d'argent pour la récupération de l'argent dans les résidus de chlorure d'argent.

Smith modifia le procédé de Seyewetz et Bloch en redissolvant dans l'acide nitrique l'argent recueilli et lavé sur un creuset de Gooch, puis en titrant l'argent dissous avec une solution 1/10 N de sulfocyanate de potassium en présence d'alun ferrique.

Nous avons comparé les résultats fournis par la méthode gravimétrique. Cette comparaison a été faite même dans des conditions différentes de celles qui sont données par les auteurs en utilisant des solutions d'hydrosulfite de concentration variable et alcalinisées par la soude caustique.

Seyewetz et Bloch indiquent l'emploi d'un grand excès de chlorure d'argent pour que la réaction se produise immédiatement et quantitativement. Firth et Higson constatent que l'augmentation de la concentration de l'hydrosulfite favorise la formation de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Nous avons utilisé des solutions d'hydrosulfite de concentrations variant de 0,2 à 1 % et d'alcalinité également variable, comprise entre 4 cc. et 20 cc. de lessive de soude à 40° B par litre. Nous mentionnerons que Seyewetz et Bloch ont opéré seulement avec des solutions d'hydrosulfite neutres.

---

(27) *Journ. of Soc. ch. ind.*, n° 45, t. 42, p. 427-429, 1923.

*Dosage de l'hydrosulfite en solution par le chlorure  
d'argent ammoniacal*

Nous avons prélevé dans notre solution d'hydrosulfite maintenue dans une atmosphère de gaz d'éclairage de 10 à 20 cc. de solution à 1 % et 50 cc. de celle à 0,2 % et nous les avons introduites aussi rapidement que possible dans une solution de chlorure d'argent ammoniacal contenant de 4 à 5 fois la quantité de chlorure d'argent capable d'être réduit par l'hydrosulfite de soude. On recueille l'argent précipité sur des filtres tarés, on lave à l'eau ammoniacale, on sèche et on pèse.

*Dosage de l'hydrosulfite en poudre*

Pour vérifier la possibilité d'utiliser la solution de chlorure d'argent ammoniacal pour le dosage direct de l'hydrosulfite en poudre, nous avons effectué une série d'essais. Tous nos dosages volumétriques de l'hydrosulfite en poudre avaient été faits par des méthodes indirectes. La méthode directe gravimétrique peut nous servir de contrôle pour les titrages volumétriques.

Dans ce but nous avons pesé des quantités variant entre 0 gr. 15, 0 gr. 2 et 0 gr. 3 d'hydrosulfite en poudre, que nous avons ajouté directement et rapidement en agitant vivement dans la solution ammoniacale de chlorure d'argent, comme nous l'avons indiqué plus haut.

---

**Dosage de l'hydrosulfite par les matières colorantes**

Le principe de cette méthode repose, comme celle qui

utilise le carmin d'indigo, sur la décoloration rapide et quantitative des matières colorantes par l'hydrosulfite de soude.

Grandmougin <sup>(28)</sup> utilisa les propriétés réductrices de l'hydrosulfite de soude pour le dosage d'un grand nombre de colorants azoïques qu'on pouvait inversement employer pour le titrage des solutions d'hydrosulfite de soude à condition de faire usage de matières colorantes pures et de constitution connue.

Dans cette réductions, les colorants azoïques se scindent à la double liaison en donnant deux groupements aminés.

L'Orangé II donne ainsi à froid quantitativement de l'acide sulfanilique et un aminonaphtol.

Stieldorf <sup>(29)</sup> basa sur ce principe une méthode de dosage de l'hydrosulfite, déterminant la marche générale de cette réduction suivant l'équation :



Il purifie l'Orangé III et l'Orangé I et, préparant une solution très diluée d'hydrosulfite en présence d'une petite quantité de phosphate tribasique de soude, dose l'hydrosulfite en solution par voie volumétrique jusqu'à décoloration des colorants. En opérant à l'abri de l'air, il obtint des résultats concordants.

Grandmougin et Havas <sup>(30)</sup> déterminèrent la teneur des

(28) *Ber.*, t. 39, p. 2495, 1906 ; *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 76, p. 124-142, 1907.

(29) *Dissertation*, Heidelberg, 1907.

(30) *Chem. Zeit.*, p. 1168, 1912.

colorants azoïques en colorant pur par l'hydrosulfite employé même à l'état impur. Ils préparent une solution « type » (100 %) d'Orangé II purifié, ensuite ils dosent comparativement plusieurs colorants azoïques. Les titrages ont été effectués avec une solution d'hydrosulfite contenant 3 gr. d'hydrosulfite et 3 cc. de NaOH à 25° Bé. Les solutions des azoïques à titrer contenaient 5 cc. de HCl (1 : 10) pour neutraliser l'alcalinité de l'hydrosulfite.

Fischer et Fritzen <sup>(31)</sup> étudièrent la réductibilité des colorants du triphénylméthane par l'hydrosulfite de soude et Siegmund <sup>(32)</sup> les dose déjà avec une autre série des matières colorantes azoïques, ainsi qu'avec un certain nombre des colorants nitrés. D'ailleurs, la réductibilité même des colorants nitrés par l'hydrosulfite en corps aminés était déjà étudiée par différents auteurs <sup>(33)</sup>. Siegmund titre les matières colorantes par une solution d'hydrosulfite de soude stabilisée par l'acétone et l'ammoniaque. Les titrages doivent être effectués à la température de 70 à 80° C, température à laquelle la combinaison hydrosulfite-acétone agit comme réducteur en décolorant la solution.

L'application des matières colorantes azoïques présente donc des avantages notables sur les autres méthodes de dosage et même sur la méthode de l'indigo sulfoné. Certains colorants azoïques peuvent être en effet facilement préparés à l'état pur par simple cristallisation dans l'al-

---

(31) *Dissertation*, Erlangen, 1909.

(32) *Monatshefte f. Ch.*, t. 33, p. 1431-1445, 1912.

(33) GOLDBERGER, *Chem. Zentr.*, I, p. 1014, 1900 ; GRANDMOUGIN, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 76, p. 135, 1906.

cool ou dans l'eau <sup>(34)</sup>. Les produits de réduction de certaines matières colorantes par l'hydrosulfite de soude sont irréversibles et présentent l'avantage sur la solution d'indigotine de ne pas se recolorer à l'air. Ces avantages nous ont paru suffisants pour nous engager à utiliser des colorants azoïques en vue d'un grand nombre de dosages de l'hydrosulfite.

Dans les travaux précédents, on n'employait que l'Orangé I et l'Orangé II. Ces deux colorants peuvent, en effet, être préparés à l'état pur. Ils se dissolvent facilement dans l'eau et donnent un virage net pendant la réduction par l'hydrosulfite, même en présence de phosphate tribasique de soude. Ce succédané d'alcali a été indiqué par Lumière et Seyewetz <sup>(35)</sup> comme stabilisateur des solutions d'hydrosulfite de soude.

Dans les essais que nous indiquons plus loin, nous avons contrôlé d'une part les indications de Grandmougin pour le dosage des matières colorantes par une solution d'hydrosulfite de soude additionnée d'un alcali et d'autre part nous avons étudié l'influence des facteurs suivants : concentration, alcalinité et température des solutions. Nous avons utilisé les colorants suivants, que nous avons préparés à l'état pur et qui se comportent comme l'Orangé II et l'Orangé III :

Chrysophénine <sup>(36)</sup>,

Ponceau cristallisé <sup>(37)</sup>,

---

(34) SISLEY, *Bull. Soc. Chim.* (3), p. 862, 1925.

(35) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 33, p. 940, 1905.

(36) RUGGLI et FISCHER, *Helv. Chim. Act.*, t. 7, p. 511-512, 1924.

(37) SISLEY, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 25, p. 862, 1925.

TABL. 1.

| MATIÈRES COLORANTES        | SOLUTIONS<br>UTILISÉES | Hydrosulfite en solution diluée (à 0,1 %)                 |                                                     |                                                      |                                             | Hydrosulfite en solution concentrée (à 1 %)                      |                                                                      |                                |
|----------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
|                            |                        | A FROID                                                   | A CHAUD                                             | ALCALIN<br>ET A FROID                                | ALCALIN<br>ET A CHAUD                       | A FROID                                                          | A CHAUD                                                              | ALCALIN<br>ET A FROID          |
| <b>Orangé II</b>           | Dilué                  | Complète,<br>assez lente,<br>Orange-jaune-<br>incolore    | Complète,<br>rapide                                 | Incomplète<br>et lente<br>Rouge,<br>jaune très clair | Complète<br>Rouge-jaune-<br>incolore        | Incomplète,<br>mais rapide<br>Orange-jaune-<br>jaune clair       |                                                                      |                                |
|                            | Concentré              | Complète,<br>rapide                                       | Complète,<br>progressive                            | Complète, lente<br>Orange-rouge<br>jaune-incolore    | Incomplète, lente<br>Orange-rouge-<br>jaune | Complète,<br>lente                                               | Légèrement<br>incomplète,<br>assez rapide                            |                                |
| <b>Orangé III</b>          | Dilué                  | Complète,<br>rapide                                       |                                                     | Aucune<br>décoloration                               |                                             |                                                                  |                                                                      | Complète,<br>rapide            |
|                            | Concentré              | Complète,<br>rapide                                       |                                                     |                                                      |                                             |                                                                  |                                                                      |                                |
| <b>Orangé IV</b>           | Dilué                  | Complète,<br>rapide                                       | Complète,<br>nette et lente                         | Incomplète<br>Orange-<br>jaune clair                 | Incomplète                                  | Légèrement<br>incomplète,<br>mais rapide                         | Complète,<br>lente                                                   | Incomplète,<br>très lente      |
|                            | Concentré              | Légèrement<br>incomplète                                  | Complète,<br>très lente,<br>réoxydation             |                                                      |                                             | Incomplète,<br>mais rapide                                       | Complète,<br>très lente                                              |                                |
| <b>Chrysophénine G.</b>    | Dilué                  | Complète,<br>lente                                        | Complète,<br>lente                                  | Aucune<br>décoloration                               | Incomplète                                  | Complète,<br>rapide                                              | Réoxydation<br>légère                                                |                                |
|                            | Concentré              | Légèrement<br>incomplète,<br>rapide                       | Incomplète                                          |                                                      |                                             | Complète,<br>rapide                                              | Complète,<br>rapide                                                  |                                |
| <b>Ponceau cristallisé</b> | Dilué                  | Complète,<br>lente                                        | Complète,<br>rapide                                 | Incomplète,<br>lente                                 | Complète,<br>lente                          | Complète,<br>lente                                               | Complète,<br>rapide                                                  |                                |
|                            | Concentré              |                                                           |                                                     |                                                      |                                             |                                                                  |                                                                      |                                |
| <b>Jaune de métanile</b>   | Dilué                  | Complète,<br>rapide                                       |                                                     | Aucune<br>décoloration                               | Aucune<br>décoloration                      |                                                                  |                                                                      |                                |
|                            | Concentré              |                                                           |                                                     |                                                      |                                             |                                                                  |                                                                      |                                |
| <b>Azofuchsine G.</b>      | Dilué                  | Complète,<br>rapide                                       | Complète,<br>très rapide                            | Aucune<br>décoloration                               |                                             |                                                                  |                                                                      |                                |
|                            | Concentré              |                                                           |                                                     |                                                      |                                             |                                                                  |                                                                      |                                |
| <b>Orangé I</b>            | Dilué                  | Légèrement<br>incomplète,<br>lente                        | Complète,<br>rapide                                 | Vire<br>en rouge                                     | Aucune<br>décoloration                      | Légèrement<br>incomplète,<br>lente                               | Complète,<br>rapide                                                  | Aucune<br>décoloration         |
|                            | Concentré              | Complète,<br>lente                                        | Complète,<br>rapide                                 |                                                      |                                             |                                                                  |                                                                      |                                |
| <b>Orangé de crocéine</b>  | Dilué                  | Complète,<br>rapide                                       | Complète,<br>rapide                                 | Aucune<br>décoloration                               |                                             | Complète,<br>rapide                                              |                                                                      | Aucune<br>décoloration         |
|                            | Concentré              |                                                           |                                                     |                                                      |                                             |                                                                  |                                                                      |                                |
| <b>Rouge solide D.</b>     | Dilué                  | Complète,<br>assez rapide                                 |                                                     | Incomplète,<br>lente                                 | Légèrement<br>incomplète,<br>lente          | Complète,<br>assez rapide                                        |                                                                      |                                |
|                            | Concentré              |                                                           |                                                     |                                                      |                                             |                                                                  |                                                                      |                                |
| <b>Brun acide</b>          | Dilué                  | Complète,<br>assez rapide                                 | Complète,<br>assez rapide                           | Aucune<br>décoloration                               |                                             | Complète                                                         |                                                                      |                                |
|                            | Concentré              |                                                           |                                                     |                                                      |                                             | Lente,<br>virage<br>en rouge-violet                              | Complète<br>Brun-<br>rouge-violet-<br>incolore                       |                                |
| <b>Jaune acide G.</b>      | Dilué                  | Aucune<br>décoloration                                    | Complète,<br>rapide                                 | Vire<br>en rouge,<br>lente                           | Vire<br>en rouge,<br>rapide                 | Complète,<br>rapide<br>Jaune, rouge,<br>jaune clair,<br>incolore | Complète,<br>très rapide<br>Jaune-rouge-<br>jaune clair,<br>incolore | Virage<br>immédiat<br>en rouge |
|                            | Concentré              | Vire<br>immédiatement<br>en rouge<br>Forte<br>réoxydation | Virage :<br>jaune-rouge-<br>brun-jaune-<br>incolore | Vire<br>en rouge,<br>lente                           | Vire<br>en rouge,<br>rapide                 | Complète,<br>rapide<br>Jaune, rouge,<br>incolore                 | Complète,<br>très rapide<br>Jaune-rouge-<br>incolore                 |                                |



Jaune de Métanile <sup>(38)</sup>,

Jaune acide G,

Azofuchsine G,

Brun acide,

Rouge solide D,

Orangé I,

Orangé de Crocéine,

Orangé IV.

Dans le tableau N° 1 nous indiquons le résultat de nos essais en utilisant des solutions d'azoïques de concentration variable en présence ou en l'absence de soude caustique à la température ordinaire et vers 100°.

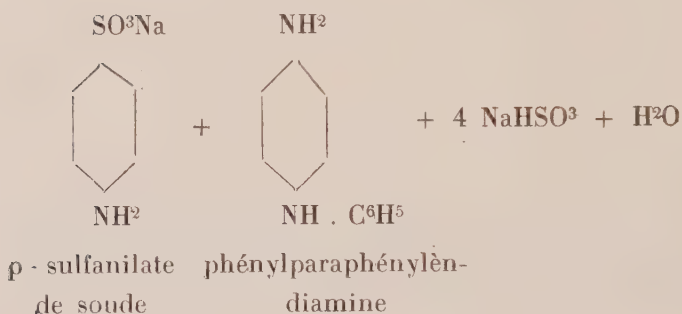
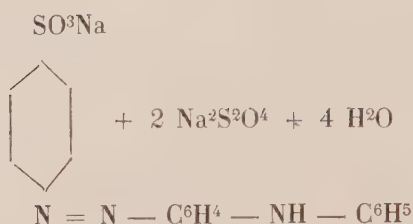
#### **Dosage de l'hydrosulfite de soude par l'Orangé IV.**

Parmi les colorants que nous avons expérimentés, c'est l'Orangé IV qui nous a paru remplir les meilleures conditions. Le virage de l'Orangé IV est en effet suffisamment rapide et net et a lieu même avec l'hydrosulfite dilué, quoiqu'il se produise une recoloration assez forte quand on emploie des solutions très diluées de colorant. D'autre part, l'Orangé IV cristallise et peut être préparé facilement à l'état pur.

On peut représenter sa réduction par l'équation suivante :

---

(38) MEYER, *Ber.*, t. 53, p. 1273, 1920.



Nous avons fait des essais de dosage de l'hydrosulfite de soude en solution par l'Orangé IV en employant des solutions contenant 0,2 et 0,5 gr. d'Orangé IV purifié par recristallisations répétées dans l'eau bouillante. Nos essais ont porté sur des solutions d'hydrosulfite de soude dont la concentration variait de 0,1 à 1 %. Ces solutions étaient alcalinisées, soit par du phosphate tribasique de soude en quantité variant de 3 gr. à 100 gr. par litre de solution, soit par une lessive de soude à 25° B à raison de 3 cc. par litre de solution.

Nous avons employé des volumes de solution d'Orangé IV variables avec la concentration des solutions d'hydrosulfite utilisées. Les titrages ont été faits dans un courant de gaz d'éclairage, après avoir chassé l'oxygène

des solutions par ébullition et les avoir laissé refroidir vers 30° C.

Nous avons fait couler lentement l'hydrosulfite dans la solution d'Orangé IV, puis goutte à goutte quand on est près de la décoloration.\*

---

### Préparation des solutions d'hydrosulfite en vue de son dosage

Les divers auteurs qui ont étudié le dosage de l'hydrosulfite de soude se sont préoccupés de la préparation de solution d'une stabilité suffisante pour permettre leur utilisation sans qu'elles subissent de décomposition appréciable pendant la durée du dosage.

Cette stabilisation est d'autant plus nécessaire que les solutions d'hydrosulfite non additionnées de stabilisateur se décomposent très rapidement dans la première heure de leur préparation et présentent ensuite une sta-

---

\*NOTA. — Indépendamment des méthodes de dosage de l'hydrosulfite que nous avons étudiées, on peut citer encore différentes autres méthodes qui donnent des résultats exacts, mais nécessitent un contrôle permanent du titre des solutions et qui de ce fait n'étaient pas aussi pratiquement utilisables dans nos essais que les méthodes précédentes. Nous les citerons seulement pour mémoire. Ce sont les suivantes :

Méthode de Bernthsen et Wilkes par l'iode (Lieb. Ann., t. 208, p. 162, 1881 ; Journ. of Soc. ch. ind., 356, 1923 ; Ann. chim. analyt., p. 18, 1924 ; Zeitsch. f. analyt. Ch., t. 70, p. 88, 1927).

Méthode d'Orloff par réduction des sels mercuriques (Chem. Zentr., 692, 1905).

Méthode de Knecht et Hibbert par réduction du bleu de méthylène en présence du chlorure de titane (Ber., t. 40, p. 3819-3827, 1907).

Méthode de Sinnatt par l'eau oxygénée (Zeitsch. f. analyt. Ch., t. 53, p. 122, 1914).

bilité relative, due vraisemblablement à la présence des produits de décomposition de l'hydrosulfite de soude.

Cette stabilisation relative a été obtenue par des moyens différents suivant les auteurs :

1° Pour le dosage de l'oxygène dans l'eau, Schutzenberger et Risler stabilisent leurs solutions par un lait de chaux.

2° Pour le titrage de l'indigo, la B. A. S. F. emploie pour stabiliser des solutions d'hydrosulfite à 0,3-0,4 %, 25 cc. de soude caustique à 25° B par litre

3° Stieldorf, qui utilise l'hydrosulfite de soude pour doser les colorants azoïques, emploie comme stabilisateur le phosphate tribasique de soude suivant les indications de Lumière et Seyewetz.

4° Bollenbach, dans sa méthode de titrage par le sulfate ferrique ammoniacal, indique de dissoudre l'hydrosulfite de soude en poudre dans une solution concentrée du carbonate de soude.

5° Grandmougin et Havas utilisent, pour le dosage des colorants azoïques, une solution de 3 gr. d'hydrosulfite de soude dans un litre d'eau renfermant 5 cc. de lessive de soude à 30 %.

6° Siegmund, pour des dosages analogues à ceux qui ont été faits par Grandmougin et Havas, emploie comme stabilisateur l'acétone en présence d'ammoniaque (10 gr. d'hydrosulfite, 15 cc. d'acétone et 35 cc. d'ammoniaque p. sp. 0,91 pour un litre d'eau).

7° Orloff utilise le bicarbonate de soude comme stabilisateur dans sa méthode de titrage de l'hydrosulfite de soude par réduction du chlorure mercurique.

8° Dans la méthode de dosage de l'hydrosulfite de soude par le sulfate ferrique ammoniacal, Roth emploie des solutions d'une teneur de 1 à 2 % d'hydrosulfite de soude additionnées de 5 cc. par litre de soude à 40° B.

9° Crowther et Heywood, qui dosent l'hydrosulfite de soude par le bleu de méthylène et le chlorure de titane, emploient des solutions renfermant dans un litre 10 à 12 gr. d'hydrosulfite de soude, 40 cc. de formaldéhyde et 10 cc. de soude caustique à 30 %.

10° Enfin, Levi <sup>(39)</sup> a indiqué récemment un procédé de stabilisation, qui d'après l'auteur est très efficace, dans lequel on dissout 5 gr. d'hydrosulfite de soude en poudre dans 10 cc. de solution de soude caustique à 40° B, puis on dilue à 500 cc.

Nous avons soumis à un examen comparatif ces différents procédés de stabilisation en suivant la marche de la décomposition des solutions placées dans des conditions identiques par des titrages avec l'indigo sulfonique et nous avons contrôlé cette méthode de dosage volumétrique par la méthode pondérale de réduction du chlorure d'argent ammoniacal. Toutefois il faut remarquer que dans tous les cas les titrages des solutions n'ont eu lieu qu'une heure après leur préparation, car, ainsi que nous l'avons dit plus haut, dans la première heure les solutions subissent une décomposition assez rapide qui s'atténue à partir de la deuxième heure, par suite probablement de la présence des produits de décomposition qui jouent le rôle de stabilisateur.

---

(39) LEVI, *Technologie et analyse des principales marchandises*, p. 66, 1930.

### A) Stabilisation par le phosphate tribasique de soude

Dans les tableaux 2 et 3 nous indiquons les titrages par l'indigo sulfonique faits en présence de quantités variables de phosphate trisodique et contrôlés par la méthode pondérale au chlorure d'argent ammoniacal.

TABL. 2

| Hydrosulfite de soude 2,5 gr. par litre |                      |                          |                                            |
|-----------------------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Phosphate trisodique 10 gr. par litre   |                      |                          |                                            |
| TEMPS                                   | MÉTHODE              | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| 30 minutes                              | Indigo-<br>disulfoné | 20                       | 62                                         |
| 45 minutes                              | Indigo-<br>disulfoné | 20                       | 60                                         |
| 1 heure                                 | Indigo-<br>disulfoné | 20                       | 58                                         |
| 1 heure 1/4                             | AgCl<br>ammoniacal   |                          | 54,5                                       |

TABL. 3

| Hydrosulfite de soude 2,5 gr. par litre |                      |                          |                                            |
|-----------------------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Phosphate trisodique 100 gr. par litre  |                      |                          |                                            |
| TEMPS                                   | MÉTHODE              | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| 12 heures                               | Indigo-<br>disulfoné | 20                       | 59                                         |
| 24 heures                               | Indigo-<br>disulfoné | 20                       | 59                                         |
| 24 heures                               | AgCl<br>ammoniacal   |                          | 59                                         |
| 36 heures                               | Indigo-<br>disulfoné | 20                       | 52,5                                       |

Dans le tableau 2, la faible quantité de phosphate tribasique employée (10 gr. par litre de solution) ne permet pas d'assurer la stabilisation pendant plus d'une

heure (soit deux heures après le début de la préparation). Nos titrages ont donc été faits dans l'intervalle d'une heure environ.

Dans le tableau 3, au contraire, on a employé une quantité dix fois plus grande de phosphate trisodique que dans le tableau 2, ce qui permet d'assurer la stabilisation des solutions pendant 24 heures environ.

### **B) Stabilisation avec la lessive de soude**

Nous avons vérifié l'influence de la lessive de soude comme agent stabilisateur en utilisant les quantités suivantes de lessive, indiquées par divers auteurs dans leurs méthodes de titrage :

1° *Procédé de la B. A. S. F.* — Solution d'hydrosulfite à 3 gr. par litre renfermant 3 cc. de lessive de soude à 25° Bé.

2° *Procédé de Roth.* — Solution d'hydrosulfite à 6 gr. par litre renfermant 10 cc. de lessive de soude à 25° Bé.

3° *Procédé de Levi.* — Solution d'hydrosulfite à 5 gr. par litre renfermant 20 cc. de lessive de soude à 25° Bé.

Les résultats de nos titrages sont indiqués dans les tableaux suivants :

TABL. 4

| Hydrosulfite de soude 3 gr. par litre     |                                   |                          |                                            |
|-------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 3 cc. à 25° Bé par litre |                                   |                          |                                            |
| TEMPS                                     | MÉTHODE                           | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| 30 minutes                                | Sulf. fer.<br>amm.                | 5                        | 85                                         |
| 1 heure                                   | Indigo- <sup>+</sup><br>disulfoné | 50                       | 85                                         |
| 2 heures                                  | AgCl<br>ammoniacal                |                          | 85                                         |

Les résultats de titrage obtenus avec les méthodes à l'indigo sulfonique et au sulfate de fer ammoniacal ayant été sensiblement identiques à ceux qu'ont fourni la méthode pondérale au chlorure d'argent ammoniacal, nous avons supprimé cette dernière méthode dans les tableaux suivants, nous contentant des résultats obtenus par les deux premières :

TABL. 5

| Hydrosulfite de soude 3 gr. par 250 cc.     |                      |                          |                                            |
|---------------------------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 5 cc. à 40° Bé par 250 cc. |                      |                          |                                            |
| TEMPS                                       | MÉTHODE              | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| 30 minutes                                  | Sulf. fer.<br>amm.   | 10                       | 80                                         |
| 1 heure                                     | Indigo-<br>disulfoné | 100                      | 79                                         |
| 2 heures                                    | Sulf. fer.<br>amm.   | 10                       | 79,5                                       |

TABL. 6

| Hydrosulfite de soude 5 gr. par 500 cc.      |                      |                          |                                            |
|----------------------------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 10 cc. à 40° Bé par 500 cc. |                      |                          |                                            |
| TEMPS                                        | MÉTHODE              | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| 1 heure                                      | Indigo-<br>disulfoné | 100                      | 76,5                                       |
| 3 heures                                     | Sulf. fer.<br>amm.   | 10                       | 76,5                                       |
| 4 heures                                     | AgCl<br>ammoniacal   |                          | 76                                         |

TABL. 7

| Hydrosulfite de soude 5 gr. par 500 cc.      |                      |                          |                                            |
|----------------------------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 10 cc. à 40° Bé par 500 cc. |                      |                          |                                            |
| TEMPS                                        | MÉTHODE              | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| 1 heure                                      | Sulf. fer.<br>amm.   | 10                       | 79                                         |
| 2 heures                                     | Indigo-<br>disulfoné | 100                      | 80                                         |
| 3 heures                                     | Sulf. fer.<br>amm.   | 20                       | 79                                         |
| 4 heures                                     | AgCl<br>ammoniacal   |                          | 78                                         |

TABL. 8

| Hydrosulfite de soude 5 gr. par 500 cc.      |                           |                          |                                            |
|----------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 10 cc. à 40° Bé par 500 cc. |                           |                          |                                            |
| TEMPS                                        | MÉTHODE                   | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| 1 heure                                      | Sulf. fer.<br>amm.        | 10                       | 75                                         |
| 2 heures                                     | CuSO <sub>4</sub><br>amm. | 50                       | 75                                         |
| 3 heures                                     | AgCl<br>ammoniacal        |                          | 75                                         |

TABL. 9

| Hydrosulfite de soude 5 gr. par 500 cc.      |                           |                          |                                            |
|----------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 10 cc. à 40° Bé par 500 cc. |                           |                          |                                            |
| TEMPS                                        | MÉTHODE                   | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| 1 heure                                      | Sulf. fer.<br>amm.        | 10                       | 75                                         |
| 2 heures                                     | CuSO <sub>4</sub><br>amm. | 50                       | 74,5                                       |
| 3 heures                                     | AgCl<br>ammoniacal        |                          | 74                                         |

Il résulte de l'examen comparatif des titrages précédents que c'est la méthode de Levi utilisant une solution d'hydrosulfite de soude à 5 0/00 renfermant 25 cc. de lessive de soude à 25° Bé qui assure le mieux la stabilité de la solution pendant la durée des dosages.

---

### **Comparaison des différentes autres méthodes de dosage avec celle de la B. A. S. F.**

Les résultats précédents nous ayant montré que les méthodes à l'indigo sulfonique (B. A. S. F.), au sulfate de fer ammoniacal (Roth) et au chlorure d'argent ammoniacal (Seyewetz et Bloch) donnaient des résultats tout à fait comparables, nous avons examiné, dans les essais suivants, les résultats fournis par diverses autres méthodes comparativement à celle de la B. A. S. F. en nous plaçant dans les conditions d'alcalinité que nous avons reconnu les meilleures pour assurer la stabilité des solutions pendant les dosages.

Ces méthodes sont les suivantes :

Méthode d'Ekker par le ferricyanure de potassium;

Méthode de Bernthsen par le sulfate de cuivre ammoniacal;

Méthode par l'Orangé IV, que nous avons étudiée spécialement.

Les résultats de nos essais figurent dans les tableaux ci-dessous :

TABL 10

| Hydrosulfite de soude 3 gr. par litre     |                          |                                            |
|-------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 3 cc. à 25° Bé par litre |                          |                                            |
| MÉTHODE                                   | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| Sulf. fer.<br>amm.                        | 5                        | 74,5                                       |
| Indigo-<br>disulfoné                      | 100                      | 74,5                                       |
| Orangé IV                                 | 30                       | 74,9                                       |

TABL 11

| Hydrosulfite de soude 6 gr. par litre     |                          |                                            |
|-------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 3 cc. à 25° Bé par litre |                          |                                            |
| MÉTHODE                                   | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| Sulf. fer.<br>amm.                        | 10                       | 80                                         |
| Indigo-<br>disulfoné                      | 100                      | 80                                         |

TABL 12

| Hydrosulfite de soude 6 gr. par litre     |                          |                                        |                                            |
|-------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 5 cc. à 25° Bé par litre |                          |                                        |                                            |
| MÉTHODE                                   | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | GRAMMES<br>D'HYDROSULFITE<br>EN POUDRE | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| Sulf. fer.<br>amm.                        | 10                       |                                        | 80                                         |
| Indigo-<br>disulfoné                      | 100                      |                                        | 80                                         |
| Orangé IV                                 | 200                      |                                        | 80,5                                       |
| Sulf. fer.<br>amm.                        | 20                       | 0,1610 gr.                             | 83,2                                       |
| Sulf. fer.<br>amm.                        | 20                       | 0,1604 gr.                             | 81,6                                       |

TABL. 13

| Hydrosulfite de soude 3 gr. par litre     |                          |                                            |
|-------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 5 cc. à 25° Bé par litre |                          |                                            |
| MÉTHODE                                   | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| Indigo-<br>disulfoné                      | 50                       | 75,5                                       |
| Sulf. fer.<br>amm.                        | 10                       | 80                                         |
| Indigo-<br>disulfoné                      | 30                       | 75                                         |

TABL. 14

| Hydrosulfite de soude 6 gr. par litre     |                             |                                      |                                          |                                        |
|-------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| Lessive de soude 5 cc. à 25° Bé par litre |                             |                                      |                                          |                                        |
| MÉTHODE                                   | VOLUME<br>EMPLOYÉ<br>EN CC. | GRAMMES<br>D'HYDROSULF.<br>EN POUDRE | POUR CENT<br>D'HYDROSULF.<br>EN SOLUTION | POUR CENT<br>D'HYDROSULF.<br>EN POUDRE |
| Indigo disulf.                            | 100                         |                                      | 75,8                                     |                                        |
| Sulf. fer amm.                            | 10                          |                                      | 76,4                                     |                                        |
| Sulf. fer amm.                            | 20                          | 0,1535 gr.                           |                                          | 76,4                                   |
| Sulf. fer amm.                            | 20                          | 0,1450 gr.                           |                                          | 77,4                                   |
| AgCl amm.                                 |                             | 0,5 gr.                              |                                          | 76,6                                   |

TABL. 15

| Hydrosulfite de soude 6 gr. par litre     |                          |                                            |
|-------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 5 cc. à 25° Bé par litre |                          |                                            |
| MÉTHODE                                   | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| Indigo-<br>disulfoné                      | 100                      | 69,5                                       |
| Orangé IV                                 | 200                      | 70,5                                       |
| Indigo-<br>disulfoné                      | 100                      | 68,5                                       |
| Orangé IV                                 | 200                      | 68                                         |

TABL. 16

| Hydrosulfite de soude 5 gr. par 500 cc.      |                             |                                      |                                          |                                        |
|----------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| Lessive de soude 10 cc. à 40° Bé par 500 cc. |                             |                                      |                                          |                                        |
| MÉTHODE                                      | VOLUME<br>EMPLOYÉ<br>EN CC. | GRAMMES<br>D'HYDROSULF.<br>EN POUDRE | POUR CENT<br>D'HYDROSULF.<br>EN SOLUTION | POUR CENT<br>D'HYDROSULF.<br>EN POUDRE |
| Sulf. fer amm.                               | 10                          |                                      | 81,7                                     |                                        |
| K <sub>3</sub> Fe Cy <sub>6</sub>            | 10                          |                                      | 80,4                                     |                                        |
| Sulf. fer amm.                               | 20                          | 0,1502 gr.                           |                                          | 84,5                                   |
| Sulf. fer amm.                               | 20                          | 0,1528 gr.                           |                                          | 84,6                                   |
| K <sub>3</sub> Fe Cy <sub>6</sub>            | 20                          | 0,1525 gr.                           |                                          | 83,4                                   |
| K <sub>3</sub> Fe Cy <sub>6</sub>            | 20                          | 0,1558 gr.                           |                                          | 84,8                                   |
| Ag Cl amm.                                   |                             |                                      | 80,7                                     |                                        |
| Ag Cl amm.                                   |                             | 0,2087 gr.                           |                                          | 83,6                                   |

TABL. 17

| Hydrosulfite de soude 1 gr. par 500 cc.     |                          |                                            |
|---------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| Lessive de soude 2 cc. à 40° Bé par 500 cc. |                          |                                            |
| MÉTHODE                                     | VOLUME<br>EMPLOYÉ EN CC. | POUR CENT<br>D'HYDROSULFITE<br>EN SOLUTION |
| Indigo-<br>disulfoné                        | 20                       | 64                                         |
| AgCl<br>ammoniacal                          |                          | 64,5                                       |

TABL. 18

| Hydrosulfite de soude 5 gr. par 500 cc.      |                             |                                      |                                          |                                        |
|----------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| Lessive de soude 10 cc. à 40° Bé par 500 cc. |                             |                                      |                                          |                                        |
| MÉTHODE                                      | VOLUME<br>EMPLOYÉ<br>EN CC. | GRAMMES<br>D'HYDROSULF.<br>EN POUDRE | POUR CENT<br>D'HYDROSULF.<br>EN SOLUTION | POUR CENT<br>D'HYDROSULF.<br>EN POUDRE |
| Sulf. fer amm.                               | 10                          |                                      | 76                                       |                                        |
| K <sub>3</sub> Fe Cy <sub>6</sub>            | 10                          |                                      | 75                                       |                                        |
| K <sub>3</sub> Fe Cy <sub>6</sub>            | 20                          |                                      |                                          | 78                                     |
| Ag Cl amm.                                   |                             | 0,1532 gr.                           | 75                                       |                                        |
| Ag Cl amm.                                   |                             | 0,1623 gr.                           |                                          | 78                                     |

TABL. 19

| Hydrosulfite de soude 5 gr. par 500 cc.      |                             |                                      |                                          |                                        |
|----------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| Lessive de soude 10 cc. à 40° Bé par 500 cc. |                             |                                      |                                          |                                        |
| MÉTHODE                                      | VOLUME<br>EMPLOYÉ<br>EN CC. | GRAMMES<br>D'HYDROSULF.<br>EN POUDRE | POUR CENT<br>D'HYDROSULF.<br>EN SOLUTION | POUR CENT<br>D'HYDROSULF.<br>EN POUDRE |
| Sulf. fer amm.                               | 10                          |                                      | 72                                       |                                        |
| Sulf. fer amm.                               | 20                          | 0,1466 gr.                           |                                          | 76                                     |
| CuSO <sub>4</sub> amm.                       | 50                          |                                      | 72                                       |                                        |
| CuSO <sub>4</sub> amm.                       | 100                         | 0,1602 gr.                           |                                          | 76                                     |
| Indigo disulf.                               | 100                         |                                      | 73                                       |                                        |
| Indigo disulf.                               | 250                         | 0,1644 gr.                           |                                          | 76                                     |
| Indigo disulf.                               | 250                         | 0,1538 gr.                           |                                          | 77                                     |
| Ag Cl amm.                                   |                             |                                      | 71,5                                     |                                        |

## CONCLUSIONS

Les résultats précédents obtenus avec les différentes méthodes de dosage que nous avons étudiées montrent que, sous certaines conditions de concentration d'alcalinité de la solution d'hydrosulfite, toutes les méthodes de dosage volumétriques donnent des résultats comparables à la méthode pondérale au chlorure d'argent, qui peut être employée pour le dosage de l'hydrosulfite en solution alcaline.

Le procédé de dosage basé sur la décoloration de l'Orangé IV donne d'aussi bons résultats que celle qui utilise la décoloration de l'indigo sulfonique. Elle est surtout intéressante pour le titrage de solutions diluées d'hydrosulfite en présence de stabilisateur.

La méthode de titrage par le sulfate ferrique ammo-

niacal convient particulièrement pour des solutions de concentration et d'alcalinité très variables.

Parmi les différentes méthodes volumétriques, c'est celle à l'indigo sulfonique qui s'est montrée à la fois la plus rapide et la plus constante, non seulement en milieu alcalin, mais en milieu neutre. Aussi c'est à cette méthode que nous avons donné la préférence pour le titrage rapide des solutions d'hydrosulfite dans l'étude qui va suivre.

---



## II. PARTIE.

---

# Les diverses causes d'instabilité des solutions d'hydrosulfite de soude

---

## Étude des propriétés des solutions aqueuses d'hydrosulfite de soude

### Décomposition de l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse

La décomposition de l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse a été étudiée pour la première fois par Julius Meyer (1). Mais à ce moment on connaissait mal ce réducteur et on avait de grandes difficultés à isoler sous forme solide les sels de leurs solutions aqueuses. Julius Meyer essaya de le préparer par voie électrolytique, mais il n'obtint qu'un produit impur et utilisa dans ses essais l'hydrosulfite de soude préparé par la B. A. S. F. (2) qui produisait à ce moment un sel anhydre contenant 55 % de produit pur. Julius Meyer le purifia par recristallisation et obtint un produit qui convenait bien à ses recherches. L'étude de la décomposition de l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse était rendue d'autant plus difficile que les méthodes de dosage de ce produit étaient insuffisantes et ne permettaient pas de doser l'hydrosulfite de soude en présence de ses produits de décomposition. Mais l'importance industrielle prise par l'em-

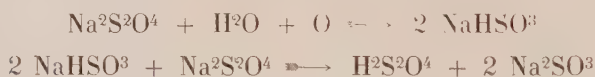
---

(1) *Habilitationsschrift*, Breslau, 1903 ; *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 34, p. 43-61, 1903.

(2) *Indigo*, 1905.

ploi de l'hydrosulfite de soude comme réducteur donna un grand essor à ces recherches qui finalement permirent de préciser la nature des phénomènes produits dans sa décomposition, ce qui permit d'établir les premières bases de sa stabilisation. A ce moment on ne connaissait pas encore l'auto-décomposition de l'hydrosulfite de soude, ce fut Julius Meyer qui émit le premier l'hypothèse de la décomposition de ses solutions par l'oxygène de l'air.

Il agitait une solution aqueuse d'hydrosulfite de soude à l'air et observait une diminution de volume de l'air utilisé, par suite de l'absorption énergique de l'oxygène. La solution se colore en jaune-orangé pour redevenir incolore, l'oxydation continuant. La coloration jaune provient de la formation d'acide hydrosulfureux libre, qui se produit par la combinaison du bisulfite formé avec l'hydrosulfite, non encore décomposé :



Schutzenberger <sup>(3)</sup> avait déjà trouvé, qu'ici l'absorption de l'oxygène avait lieu en plus grande quantité, qu'il n'est nécessaire pour la formation de bisulfite. Ce résultat fut vérifié expérimentalement par Julius Meyer qui a établi le premier tableau de l'absorption et en même temps la première recherche sur la décomposition de l'hydrosulfite de soude. Dans ce but, il prit 100 cc. d'une solution ammoniacale de  $\text{CuSO}_4$ , qui correspondait à 10 cc. d'oxygène, il la titra avec une solution d'hydrosulfite de soude, et détermina la puissance d'absorp-

(3) *Ber.*, t. 6, p. 678 ; *Bull. Soc. Chim.*, t. 20, p. 98, 145 ; TIE MANN et PREUSSE, *Ber.*, t. 12, p. 1768 ; *C. R.*, t. 76, p. 1214.

tion de l'hydrosulfite envers l'oxygène, en considérant qu'il ne se produisait que du bisulfite de soude. Il agita également une quantité connue de la même solution à l'air et détermina la diminution de son volume. Il reconnut que l'absorption est proportionnellement plus forte avec les solutions diluées, qu'avec les solutions concentrées, ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

TABL. 20)

| N <sup>o</sup> | Cc. $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$<br>pour 100 cc.<br>$\text{Cu SO}^4$ | Cc. $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4$<br>utilisés | Contraction<br>théorique du<br>volume de<br>l'oxygène absorbé | Contraction<br>observé du<br>volume de<br>l'oxyg. absorbé |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1              | 5.8                                                                       | 20                                                | 34.4                                                          | 57.0                                                      |
| 2              | 5.8                                                                       | 20                                                | 34.4                                                          | 62.4                                                      |
| 3              | 6.0                                                                       | 20.3                                              | 33.8                                                          | 63.1                                                      |
| 4              | 6.0                                                                       | 20                                                | 33.3                                                          | 65.7                                                      |
| 5              | 6.7                                                                       | 20.4                                              | 30.4                                                          | 48.8                                                      |
| 6              | 5.9                                                                       | 21.2                                              | 35.9                                                          | 55.7                                                      |
| 7              | 5.9                                                                       | 20.3                                              | 34.4                                                          | 60.9                                                      |
| 8              | 5.6                                                                       | 26.1                                              | 46.6                                                          | 80.7                                                      |
| 9              | 5.3                                                                       | 26.6                                              | 50.2                                                          | 78.8                                                      |
| 10             | 5.3                                                                       | 26.0                                              | 49.0                                                          | 93.2                                                      |
| 11             | 6.0                                                                       | 15.7                                              | 25.2                                                          | 39.3                                                      |
| 12             | 4.8                                                                       | 22.6                                              | 47.1                                                          | 79.6                                                      |

D'après Meyer, l'oxygène en excès sur la quantité nécessaire pour oxyder le soufre de l'hydrosulfite serait éliminé à l'état de sulfate. Pour vérifier cette hypothèse il additionna d'acide chlorhydrique la solution d'hydrosulfite de soude qui contenait de l'acide sulfurique, et la précipita à l'ébullition par  $\text{Ba Cl}_2$ . Il alcalinisa une autre portion avec de la soude caustique, pour empêcher le

dégagement de  $\text{SO}_2$  qui se produit pendant l'oxydation et agita vivement à l'air jusqu'à oxydation complète. On acidifie ensuite avec l'acide chlorhydrique comme ci-dessus, on élimine du soufre et on précipite l'acide sulfurique par  $\text{BaCl}_2$ . Pour éviter l'oxydation des sulfites par l'oxygène de l'air on rajoute continuellement de l'alcool.

Meyer ne put pas établir une relation exacte entre la formation de l'acide sulfurique et l'absorption de l'oxygène, car d'après ses essais cette absorption n'est pas proportionnelle à la quantité d'hydrosulfite employée. Toutefois, la formation intermédiaire d'un peroxyde ne pouvait pas être envisagée. En supposant, en effet, la formation d'un peroxyde, ce produit intermédiaire peut se décomposer et provoque la transformation du sulfite en sulfate. Meyer essaya de montrer qu'une solution d'hydrosulfite de soude oxydée à l'air n'a pas de propriétés oxydantes, par suite il ne se paraît pas former de peroxyde. Il fit l'expérience suivante : 25 cc. de solution d'hydrosulfite ont utilisé à  $17^\circ \text{C.}$ , 42 cc. d'oxygène. On ajoute à cette solution oxydée 25 cc. de la solution fraîchement préparée d'hydrosulfite, on chauffa à  $45^\circ$  et on agita encore à l'air. L'absorption de l'oxygène était alors de 34,2 cc. Mais une solution hydrosulfite inaltérée aurait dû absorber 42 cc. ; la cause de cette différence provient du fait qu'une petite partie de l'hydrosulfite se décompose pendant le chauffage ou bien il y a oxydation de l'hydrosulfite inaltéré avec formation intermédiaire de peroxyde de sodium. Mais on ne peut pas admettre qu'il y ait une grande quantité de peroxyde dans une solution d'hydrosulfite à 2 %. Seulement, dans les solutions di-

luées avec lesquelles ont travaillé Schutzenberger et Rusler en dosant les petites quantités d'oxygène de l'eau, la formation intermédiaire de  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut être envisagée.

L'oxydation de l'hydrosulfite obtenue par agitation avec de l'eau contenant de l'air en solution, peut s'exprimer, d'après Meyer, selon l'équation suivante :



avec une partie de la solution il faut envisager la réaction suivante :



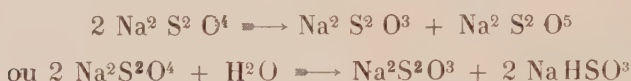
qui tient compte de la concentration et de la température.

Il a donc étudié l'hydrosulfite de soude <sup>(4)</sup> en solution aqueuse et neutre, mais il n'a pas réussi à expliquer quantitativement les réactions. Toutefois, il essaya encore d'identifier la nature des produits de décomposition de l'hydrosulfite et vérifia qu'il ne se forme qu'une très petite quantité de sulfate pendant la décomposition. Dans ce but il ajouta de l'acide chlorhydrique dilué à une solution d'hydrosulfite de soude, qui était chauffée au bain-marie bouillant pendant plusieurs heures. Il précipita ensuite par  $\text{Ba Cl}_2$  et n'obtint que des traces de sulfate de baryte. Une solution témoin non chauffée et décomposée par l'acide chlorhydrique donna 0,0752 gr.  $\text{Ba SO}_4$ , tandis qu'on obtient avec la solution maintenue au bain-marie bouillant, 0,0902, 0,0811 et 0,824 gr.  $\text{Ba SO}_4$ . Il n'y a donc formation que d'une faible quantité d'acide sulfurique. Il ne se produit pas non plus des acides polythioniques, parce que ces acides donnent également de

---

(4) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 34, p. 43-61, 1903.

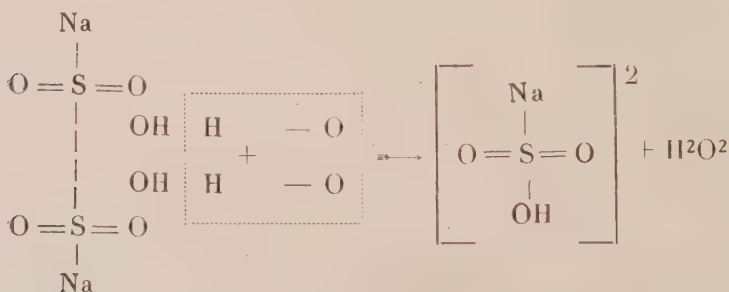
l'acide sulfurique par acidification. On constate cependant la présence d'un hyposulfite, parce qu'en ajoutant un acide à la solution d'hydrosulfite décomposé il y a une précipitation immédiate de soufre. La présence de l'acide sulfureux se caractérise par son odeur. La décomposition par chauffage de l'hydrosulfite de soude en solution neutre peut être représentée vraisemblablement par l'équation suivante :



### Oxydation de l'hydrosulfite de soude

#### A. — Oxydation de l'hydrosulfite de soude par l'oxygène libre.

Si l'on fait réagir l'oxygène sur une solution d'hydrosulfite aqueuse en l'agitant à l'air, celle-ci se transforme en bisulfite par absorption d'oxygène. D'après Engler et Weisberg <sup>(5)</sup> il y aurait formation de peroxyde d'hydrogène et l'on serait en présence d'une auto-oxydation indirecte suivant l'équation :



<sup>(5)</sup> *Krit. Studien über die Autoxydation*, Braunschweig, 1904, p. 117.

Dans cette réaction l'hydrosulfite jouerait rôle de réducteur en enlevant  $\text{—OH}$  à l'eau utilisée tandis que les atomes d'hydrogène se combineraient à l'oxygène moléculaire en formant du peroxyde d'hydrogène.

Schoenbein <sup>(6)</sup> avait déjà observé que si on réduit du carmin d'indigo en solution acide en indigo blanc par l'hydrosulfite de soude, la coloration bleue réapparaît même si on opère soigneusement à l'abri de l'air, après un certain temps, à la température ordinaire ou bien plus rapidement à chaud. Cette observation a été confirmée et complétée par Schutzenberger et Risler <sup>(7)</sup>. Ils ont dissous le carmin d'indigo dans l'eau contenant de l'air, et après avoir décoloré la solution avec l'hydrosulfite de soude, en chauffant cette solution décolorée vers  $60^\circ$ , la coloration bleue a réapparu malgré les précautions prises pour éviter l'action de l'air. D'après ces auteurs, le même phénomène se produit même sans chauffer, la solution devenant de nouveau bleue après quelques minutes. Cette recoloration ne se produit pas seulement en surface mais dans toute la masse du liquide. En décolorant à nouveau par l'hydrosulfite on obtient une deuxième fois la recoloration de la solution. On arrive enfin après trois à quatre décolorations successives à une limite où le liquide reste jaune. Or on trouve que le volume d'hydrosulfite employé depuis la première décoloration jusqu'au résultat définitif est à peu de chose près égal au volume employée pour arriver en une fois à la première décoloration. Tous ces changements sont compréhensibles par la formation de l'eau oxygénée, qui se

---

(6) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 61, p. 212, 1854.

(7) *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 20, p. 153, 1873.

forme dans l'oxydation de l'hydrosulfite par l'oxygène de l'eau, si on considère que l'eau oxygénée en solution diluée agit très lentement à froid et plus rapidement à chaud.

En solution alcaline ou neutre, on n'obtient pas cette récoloration, d'après Schoenbein, car l'eau oxygénée en solution alcaline est très instable. D'après Schaer <sup>(8)</sup>, l'indigo décoloré par l'hydrosulfite est de nouveau récoloré par l'addition de plusieurs autres substances, notamment par le sulfate ferreux,  $H_2S$ , le chlorure stanneux, la morphine, l'acétanilide.

Le même auteur pense que les substances précédentes agissent comme catalyseurs de décomposition de l'eau oxygénée et produisent ainsi la récoloration en bleu de l'indigo blanc.

Schutzenberger et Risler ont également étudié cette formation et action de l'eau oxygénée dans la solution décolorée de carmin d'indigo en présence de l'oxygène dissous dans l'eau, en opérant en milieu acide. Suivant ces auteurs, la moitié de l'oxygène dissous est transformée en eau oxygénée qui agit très lentement sur l'indigo blanc. Ils ont caractérisé qualitativement cette eau oxygénée par l'oxydation de l'hémoglobine du sang et quantitativement au moyen d'une solution titrée de chlorure stanneux.

D'autre part, en agitant à l'air une solution très diluée et acide de carmin d'indigo décolorée par l'hydrosulfite de soude, on absorbe un volume double d'oxygène de celui qui est nécessaire pour l'oxydation de l'hydrosulfite en bisulfite. L'oxygène contenu dans la solution sous

---

(8) *Ber.*, t. 27, p. 2721, 1894.

forme d'eau oxygénée est sans action à la température ordinaire, mais à 40° et en solution neutre ou alcaline, elle oxyde l'hydrosulfite en sulfite.

Dans les mêmes conditions, mais en solution concentrée, l'eau oxygénée formée ne peut exister qu'en petite quantité, car l'acide hydrosulfureux libre et le bisulfite de soude qui prennent naissance la détruisent.

En supposant que l'eau oxygénée n'agisse que sur l'hydrosulfite de soude, la quantité employée pour l'oxydation de l'hydrosulfite en bisulfite doit donc correspondre au volume d'oxygène absorbé par l'air. Si dans la solution l'oxydation du bisulfite en bisulfate se poursuit, on en emploiera une quantité double.

Or dans les divers cas précédents, la quantité d'oxygène employée est notablement inférieure à cette quantité double.

Finalement, Wangerin et Vorlaender <sup>(9)</sup> ont démontré l'inactivité de l'eau oxygénée sur l'hydrosulfite de soude en solution acide. Dans ce but ils ont dilué une solution d'indigo, d'une part avec de l'eau et d'autre part avec de l'eau oxygénée, et ont vérifié ainsi que le titrage de l'indigo par l'hydrosulfite de soude en solution acide n'est pas influencé par la présence de l'eau oxygénée, comme les chiffres suivants le prouvent :

TABL. 21

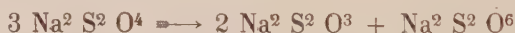
| 20 ccm d'une solution de l'indigo<br>type à 0.1 %               | Hydrosulfite<br>ccm |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------|
| La solution initiale . . . . .                                  | 7.8                 |
| „ diluée avec 100 ccm d'eau distillée . . . . .                 | 10.7                |
| „ „ „ „ d'une solution H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 0.00 1 % | 10.6                |
| „ „ „ „ d'une solution H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 0.00 2 % | 10.7                |

(9) Z. f. Farben u. Textilch., t. 1, p. 442, 1902.

Ils ont démontré par contre que  $\text{H}_2\text{O}_2$  agit sur l'hydrosulfite de soude en solution neutre ou faiblement alcaline à la température ordinaire.

En ce qui concerne la nature des réactions qui se produisent dans la décomposition des solutions d'hydrosulfite de soude, mentionnons les hypothèses de Lumière et Seyewetz<sup>(10)</sup>: Ces auteurs constatent que dans la décomposition des solutions d'hydrosulfite de soude, il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme un corps qui libère du soufre par l'action des acides (acide hyposulfureux ou acide thionique). Ils représentent les réactions qui se produisent soit à l'abri de l'air, soit en sa présence, par les équations suivantes, si l'on adopte pour l'hydrosulfite de soude la formule  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_4$  établie par Bernthsen et qui paraît être confirmée par les récents travaux de Bernthsen et Bazlen<sup>(11)</sup> :

1° A l'abri de l'air :



2° En présence de l'oxygène de l'air :



3° En présence de l'eau il se forme du bisulfite de soude.

Ils ont déterminé les proportions relatives d'acide sulfureux et d'acide hyposulfureux ou thionique, qui prennent naissance dans la décomposition des solutions d'hydrosulfite, suivant qu'on fait intervenir ou non l'oxygène de l'air. Si l'on a un mélange de sulfite et d'hyposul-

(10) L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ, *Bull. Soc. Chim.* (3), 33, 942, 1905.

(11) *Ber.*, 38, p. 1948 et 1957.

fite, c'est le sulfite seul qui précipite, après avoir été neutralisé par un alcali, lorsqu'on additionne d'un sel de manganèse. Ils ont fait dans ce but un premier titrage par la liqueur d'iode puis un deuxième après avoir précipité par le sulfite. On neutralise exactement la liqueur par la soude, en présence de phénolphthaléine, puis on l'additionne d'un excès de chlorure de manganèse et on laisse reposer une heure environ.

On prélève un volume connu de liquide clair et on fait dans ce dernier un nouveau titrage par la liqueur d'iode qui donne la quantité d'acide hyposulfureux. La différence entre le chiffre du titrage initial et celui trouvé après précipitation par le chlorure de manganèse donne la quantité d'acide sulfureux.

Voici les résultats de ces titrages effectués sur des solutions d'hydrosulfite décomposées dans des conditions variables. Les nombres sont rapportés à 100 cc. de liqueur d'iode employés.

TABL. 22

|                                                                                                   | Cc<br>de liqueur de<br>iode employés<br>pour les sulfites<br>ou bisulfites | Cc<br>de liqueur de<br>iode employés<br>pour les hypo-<br>sulfites ou les<br>thionates |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Solution à 3 % décomposée à l'abri de l'air                                                       | 80                                                                         | 20                                                                                     |
| „ 25 % „ „ „ „                                                                                    | 82                                                                         | 18                                                                                     |
| „ 30 % „ „ „ „                                                                                    | 85.3                                                                       | 14.7                                                                                   |
| Solution à 3 % décomposée à l'air en présence<br>de 100 gr. phosphate tribasique de soude p/litre | 85.1                                                                       | 14.9                                                                                   |

Ces titrages montrent que dans ces divers cas la proportion relative des produits de la décomposition ne varie

pas beaucoup , il s'est pourtant formé plus d'hyposulfite ou de thionates lorsqu'on opère à l'abri de l'air.

B. — *Oxydation de l'hydrosulfite par les oxydants.*

Julius Meyer a montré que l'eau oxygénée concentrée agit sur l'hydrosulfite de soude en solution acide et alcaline et le transforme en sulfate et partiellement en dithionate. Par contre, les solutions diluées et acides d'eau oxygénée n'agissent que très lentement sur l'hydrosulfite et  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxyde également les impuretés qui accompagnent l'hydrosulfite.

Le permanganate de potasse oxyde mais ne transforme pas l'hydrosulfite à la façon habituelle en sulfate <sup>(12)</sup> et il agit aussi sur les impuretés de l'hydrosulfite.

L'iode transforme facilement l'hydrosulfite en sulfate.

**Propriétés chimico-physiques de l'hydrosulfite de soude et sa décomposition en présence du bisulfite**

Ch. Jellinek <sup>(13)</sup>, qui a publié sur les propriétés de l'hydrosulfite un très important travail et qui par des essais nombreux et originaux a éclairci la chimie physique de l'hydrosulfite de soude, étudia d'une façon précise la décomposition de ce réducteur en solution aqueuse, en rapprochant les produits de sa décomposition des combinaisons oxygénées similaires du soufre. Nous indiquerons sommairement le résultat de ces recherches et principalement en ce qui concerne la décomposition de

---

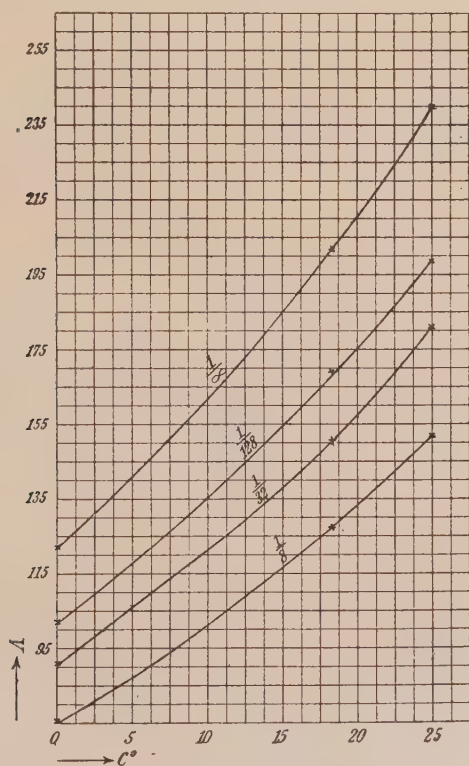
(12) *Ann.*, t. 208, p. 180, 1881.

(13) Karl JELLINEK, *Das Hydrosulfit*, Stuttgart, 1911 ; *Z. f. analyt. Ch.*, t. 93, p. 325, 1919.

L'hydrosulfite de soude naissant dans sa préparation par voie électrolytique :

*Coefficient thermique de conductibilité électrique moléculaire de l'hydrosulfite de sodium.* — La conductibilité électrique de l'hydrosulfite a été étudiée à l'abri de l'air à 0°, 18°3 et à 25° C., et Jellinek obtint les courbes suivantes :

FIG. 2



dans lesquelles  $\Lambda = \frac{x}{m}$  représente les ordonnées et les températures les abscisses. On obtient ainsi 3 courbes qui ne sont pas absolument des lignes droites : elles montrent une légère courbure vers le bas. Il déduit

ainsi les changements relatifs moyens de la conductibilité aux différentes températures entre 0° et 18°, 18° et 25°, et il trouva que le coefficient thermique ne varie que très peu avec la concentration.

*Comparaison de la conductibilité des divers sels de sodium des composés oxygénés du soufre.* — Si on porte en abscisse  $\sqrt[3]{\eta}$  et comme ordonnées les valeurs du  $\mu$  :

$\left( \mu = \frac{k}{\eta} = \frac{1}{\Omega} \right)$  on obtient en général cinq courbes parallèles presque droites, qui toutes, à une forte dilution, montrent une légère courbure vers le haut (voir page 103).

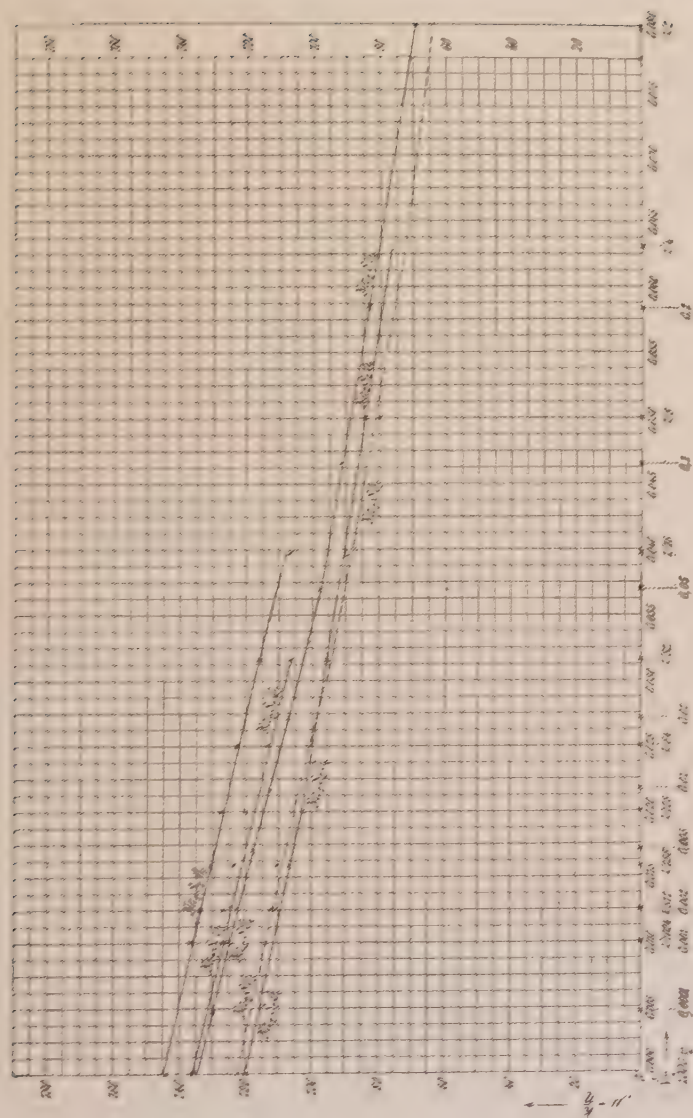
*Comparaison entre la mobilité des solutions d'hydro-sulfite à 25° et les ions oxygénés du soufre.* — On remar-

TABL. 23

| Ion      | Poids<br>moléculaires | Mobilité |
|----------|-----------------------|----------|
| $SO^3$   | 80                    | 71.4     |
| $SO^4$   | 96                    | 84       |
| $S^2O^3$ | 112                   | 85       |
| $S^2O^4$ | 128                   | 69       |
| $S^2O^6$ | 160                   | 93       |
| $S^2O^8$ | 192                   | 81.4     |
| $S^3O^6$ | 192                   | 77       |
| $S^4O^6$ | 224                   | 72       |
| $S^5O^6$ | 256                   | 65       |

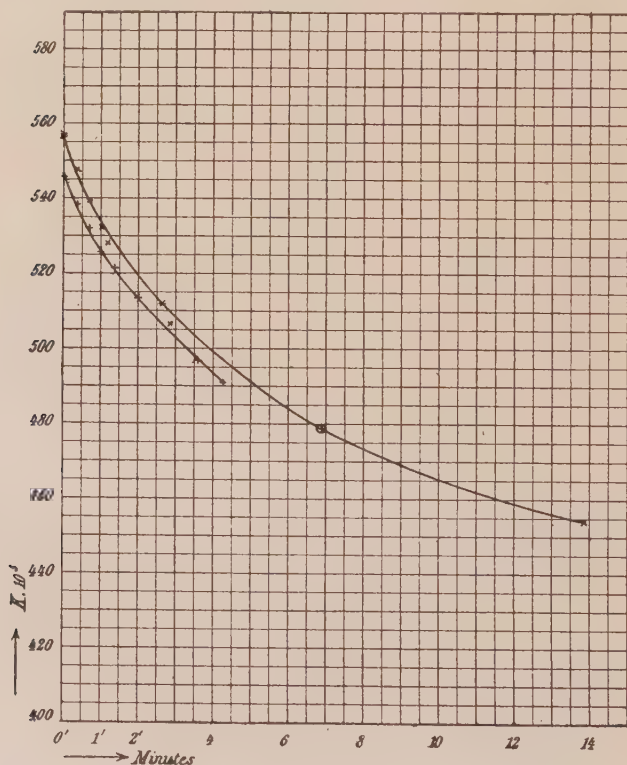
que que les ions  $SO_3$  (71) et  $S_2O_4$  (69) ont une mobilité à peu près égale, mais plus petite que les autres ions oxygénés.

FIG. 8

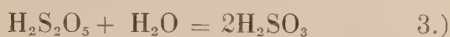
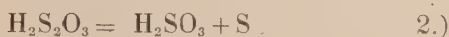
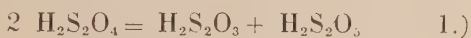


*Conductibilité des solutions aqueuses de l'acide hydrosulfureux.* — En ajoutant un acide à une solution d'hydrosulfite, l'acide hydrosulfureux est mis en liberté, la solution se colore en jaune, il y a une décomposition très rapide pendant que du soufre se précipite. Pour faire ses déterminations, Jellinek ajouta à une quantité déterminée de solution d'hydrosulfite dans une atmosphère d'azote, une quantité équivalente de solutions d'acide chlorhydrique. Sept minutes après il se produisit un trouble et précipitation de soufre. Si l'on prend les minutes comme abscisses et la conductibilité du mélange de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$  comme ordonnées, on obtient à 19° la courbe suivante :

FIG. 4



Le début de la précipitation du soufre est indiqué sur la courbe par une croix. L'explication de l'abaissement de la conductibilité est expliquée par ce fait, que par décomposition à la place de l'acide hydrosulfureux bon conducteur apparaît l'acide sulfureux, mauvais conducteur :

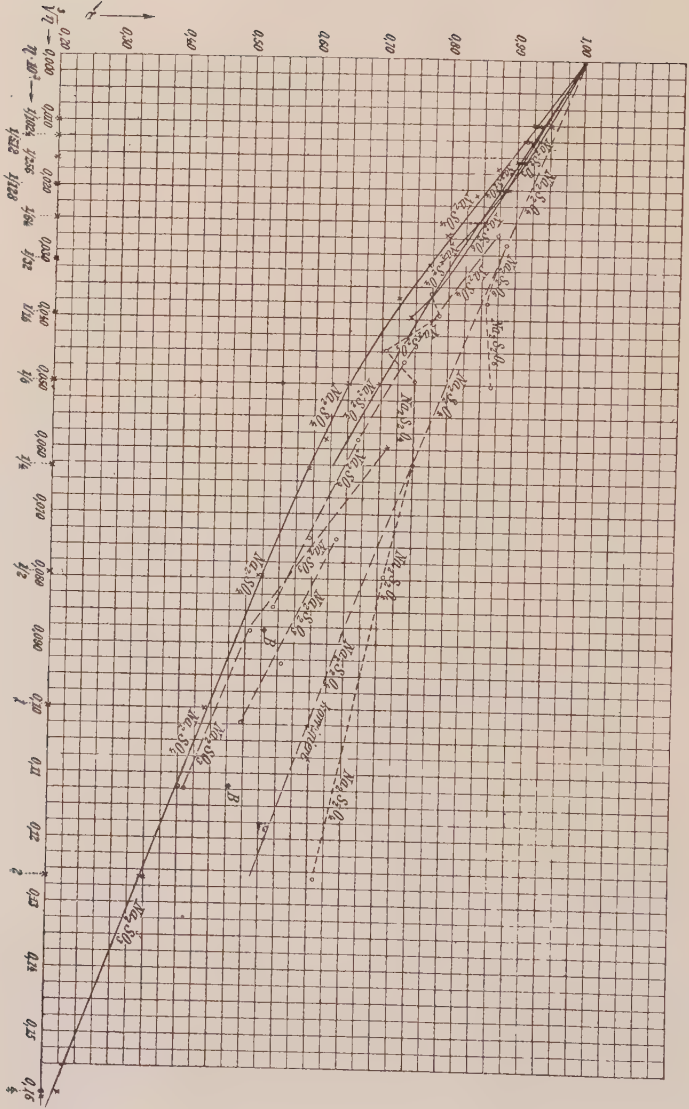


*La dissociation de l'hydrosulfite de sodium.* — D'après ces déterminations de conductibilité, Jellinek détermina la dissociation de l'hydrosulfite de soude. Il trouva que sa dissociation varie très peu avec la température. Il en est de même avec les autres sels de sodium des acides oxygénés du soufre. Nous indiquons dans les courbes la comparaison des degrés des dissociations de quelques sels de sodium des acides oxygénés du soufre, obtenues à

25° C., dans lesquelles  $\alpha = \frac{\Delta'}{\Delta - \Delta'}$ , en ordonnées, que l'on obtient de l'abaissement du point congélation d'un électrolyte ( $\Delta$  = constaté,  $\Delta'$  = point congélation moléculaire trouvé sans dissociation et calculé d'après la for-

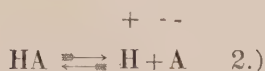
mule de conductibilité  $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ , dans laquelle  $\mu$  et  $\mu_\infty$  représentent l'équivalent de conductibilité à une concentration finale connue et à une dilution infinie. En abscisse est porté le nombre de molécules contenues dans 1.000 cc. d'eau :

FIG. 5



*Constante de dissociation de l'acide hydrosulfureux et des composés oxygénés du soufre.* — Les acides, comme on le sait, suivent bien la loi d'action de masse. L'exemple le plus simple est celui des acides ternaires bibasiques, c'est le cas où il n'y a qu'une dissociation d'ions et où il n'y a pas d'autres ions complexes.

Schéma de la dissociation dans ce cas :



En employant la loi d'action de masse, pour les deux dissociations des deux équations, on obtient :

$$\begin{array}{c} + \quad - \\ k_1[\text{H}_2\text{A}] = [\text{H}] [\text{HA}] \end{array}$$

$$\begin{array}{c} + \quad - - \\ k_2[\text{HA}] = [\text{H}] [\text{A}] \end{array}$$

où les formes entre parenthèses sont des concentrations moléculaires par cc., et  $k_1$  et  $k_2$  constantes qui dépendent seulement de la température. Voici quelques déterminations de  $k_1$  et  $k_2$  calculés par différents auteurs :

| $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $\text{H}_2\text{SO}_3$ | $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 25° | $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 25° | $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 25° |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $k_1$ 0.45              | 0.0174                  | 0.45                                 | —                                    | —                                    |
| $k_2$ 0.013             | très petit              | 0.0104                               | 0.00354                              | —                                    |

Comme on le voit, la deuxième constante de dissociation de l'acide hydrosulfureux est environ 4 fois plus petite que la constante correspondante de l'acide sulfurique. On ne connaît pas les chiffres pour la première

constante, mais ils doivent être également plus petits que ceux de l'acide sulfurique.

L'acide dithionique ne suit pas la loi d'action de masse. Dans tous les cas il doit être plus grand que  $k_1$  et  $k_2$ . Tous les chiffres donnés précédemment sont des chiffres moyens.

*Tableau de stabilité des ions des composés oxygénés du soufre suivant leurs chaleurs de formation, d'après W. Ostwald :*

TABL. 24

| Ions                           | Nombre des atomes d'oxygène pour 1 atome de soufre | Chaleur de formation pour l'atome de soufre |
|--------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| S                              | 0                                                  | —12600 cal.                                 |
| S <sup>5</sup> O <sup>11</sup> | 1.2                                                | 50600 „                                     |
| S <sup>2</sup> O <sup>4</sup>  | 1.5                                                | 65500 „                                     |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup>  | 1.5                                                | 69500 „                                     |
| S <sup>6</sup> O <sup>4</sup>  | 2                                                  | 89000 „                                     |
| S <sup>8</sup> O <sup>6</sup>  | 2                                                  | 92000 „                                     |
| S <sup>2</sup> O <sup>6</sup>  | 3                                                  | 140000 „                                    |
| SO <sup>3</sup>                | 3                                                  | 152000 „                                    |
| S <sup>6</sup> O <sup>8</sup>  | 4                                                  | 158000 „                                    |
| SO <sup>4</sup>                | 4                                                  | 214000 „                                    |

Comme on le voit les ions des composés oxygénés, classés d'après leur chaleur, croissent avec leur richesse en oxygène. La stabilité des combinaisons augmentera également avec la teneur en oxygène.

*Décomposition de l'hydrosulfite de soude en présence du bisulfite (dès sa formation électrolytique).* — Elle a été étudiée par Jellinek <sup>(14)</sup>, qui observa que les solutions

(14) Karl JELLINEK, *Das Hydrosulfit*, t. I, p. 172, 1911.

concentrées de bisulfite-hydrosulfite suivent dans leur décomposition une équation monomoléculaire et que les produits de cette décomposition sont sans influence sur la décomposition ultérieure de l'hydrosulfite. Quand on examine la courbe dans laquelle les abscisses sont représentées par les temps en heures et les ordonnées par le nombre de grammes d'hydrosulfite de soude renfermés dans 10 cc. (voir courbe page 110), on remarque que la partie la plus basse de la courbe (qui représente la décomposition de l'hydrosulfite électrolytique) correspond aux concentrations de 2,5 % et de 3,5 % d'hydrosulfite, c'est-à-dire aux mêmes concentrations auxquelles, d'après divers auteurs, l'électrolyse de l'hydrosulfite s'arrêtait. La courbe correspond exactement à une réaction monomoléculaire. Dans ce cas, comme on le sait, l'équa-

tion est la suivante :  $\frac{dx}{dt} = k (a-x)$

en l'intégrant :

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$k$  = la constante,  $t$  = le temps en minutes à partir du commencement de la réaction,  $a$  = la concentration de l'hydrosulfite du début au temps  $t = 0$ ,  $a-x$  = la concentration au temps  $t$ .

En calculant la valeur de constantes  $k = 2,51 \cdot 10^{-3}$ , dans laquelle  $a = 78$  (grammes d'hydrogène multipliés par 100 pour 10 cc. de solution) et encore  $t = 120$ , on obtient le tableau N° 25 (voir page 111).

Comme on le voit, la décomposition de l'hydrosulfite de soude dans une solution concentrée de bisulfite est une réaction du premier degré et cette circonstance expli-

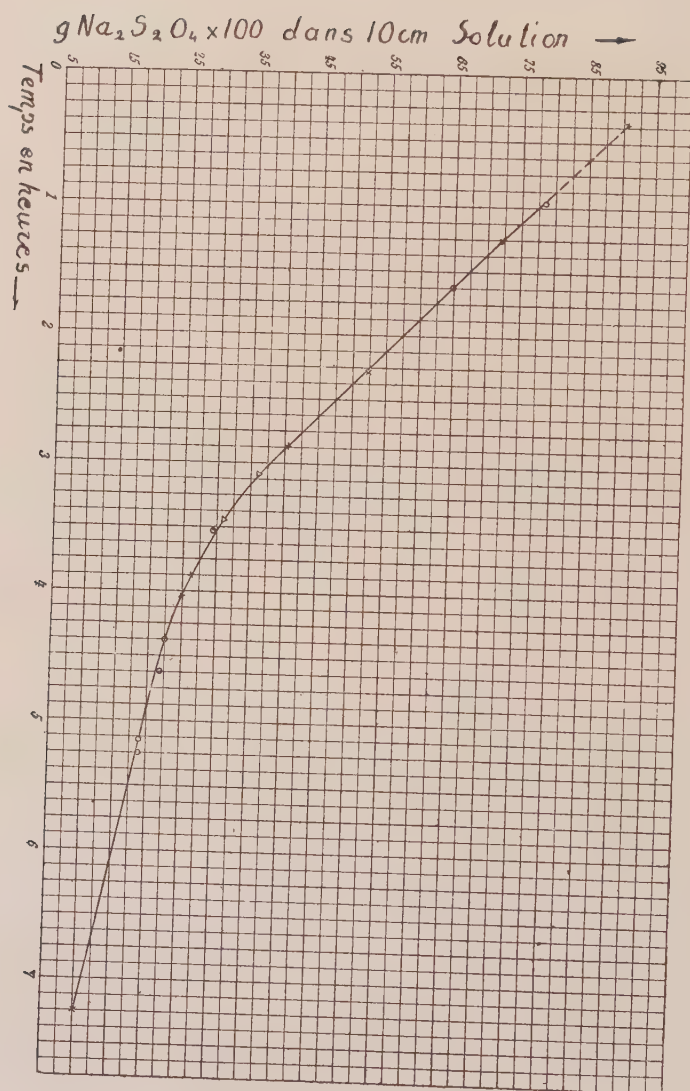


FIG. 6

TABL. 25

| t    | a-x<br>calculé | a-x<br>observé |
|------|----------------|----------------|
| 0'   | 77             | 77             |
| 60'  | 54.4           | 57             |
| 120' | 38.5           | 38             |
| 180' | 27.2           | 25             |
| 240' | 19.2           | 19.5           |
| 300' | 13.6           | 15.5           |
| 360' | 9.6            | 11             |

que la forte incurvation de la courbe de la décomposition, à la concentration approximative de 3 %.

#### Décomposition de l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse

Julius Meyer <sup>(15)</sup> a étudié le premier la stabilité des solutions d'hydrosulfite de soude à une même concentration à l'abri de l'air. Dans ce but, il préparait des solutions d'hydrosulfite de soude dans une atmosphère d'hydrogène et comparait les quantités d'hydrosulfite disparues après des intervalles de temps croissant de 15 minutes à 105 minutes.

Pour déterminer la quantité d'hydrosulfite de soude disparue, il prélevait, dans tous les cas, un même volume de la solution initiale et déterminait la quantité d'oxygène qu'elle pouvait absorber.

Ses essais ont été faits uniquement en fonction de la température. Les résultats sont représentés par les courbes suivantes, dans lesquelles sont portés en abscisses les temps en minutes, et en ordonnées le nombre de cc. d'oxygène absorbé :

(15) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 34, p. 42-61, 1903.

FIG. 7

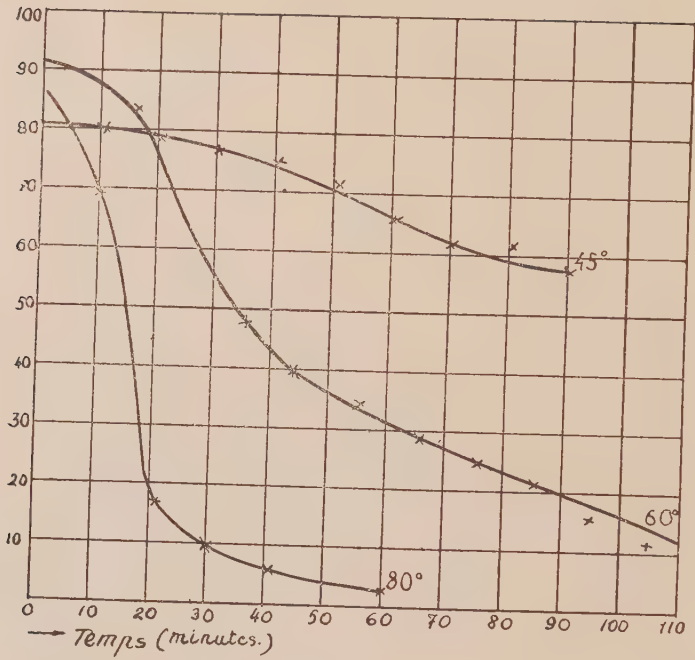
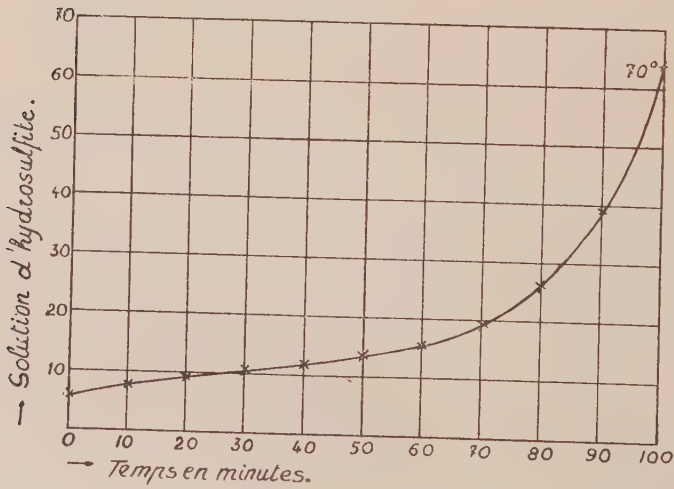


FIG. 8



L'examen de ces courbes montre que la décomposition des solutions augmente rapidement avec la température.

D'après Julius Meyer on peut représenter approximativement par l'équation suivante la décomposition de l'hydrosulfite en fonction du temps :

$$\frac{dt}{dx} = k.x (A - x)$$

dans laquelle A représente la quantité initiale d'hydrosulfite et x la partie décomposée après le temps t. Par intégration on obtient :

$$k = \frac{1}{t.A} \ln \frac{x}{A-x}$$

Mais ce n'est pas rigoureusement constant, il donne seulement une indication approximative, surtout parce que les produits de décomposition de l'hydrosulfite de soude influencent la réaction.

Lumière et Seyewetz ont étudié, d'autre part, la stabilité de l'hydrosulfite de soude <sup>(16)</sup> pour établir les facteurs de la décomposition, et pour rendre les solutions plus stables. Ils ont étudié d'abord l'hydrosulfite en poudre et constaté qu'à l'état d'anhydre il s'altère peu quand il est conservé en flacons bien bouchés. Dans l'air sec, l'hydrosulfite se conserve sans altération appréciable. L'humidité de l'air semble donc jouer un rôle important dans cette altération <sup>(17)</sup>.

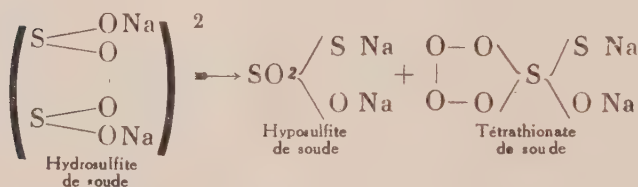
(16) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 33, p. 931, 1905.

(17) La présence de petites quantités d'humidité dans l'hydrosulfite de soude concentré (par exemple lorsqu'il a été incomplètement déshydraté au moment de sa préparation sous forme de poudre, et qu'on le conserve dans des fûts fermés) peut provoquer une décomposition de l'hydrosulfite avec fort dégage-

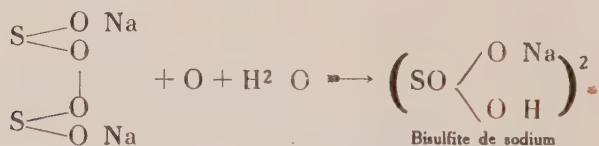
Ils ont également étudié les conditions de décomposition des solutions d'hydrosulfite de soude à diverses concentrations : 3 %, 10 % et 25 %, préparées avec de l'eau distillée bouillie, et ont fait en même temps plusieurs solutions de même concentration pour déboucher un nouveau flacon à chaque nouveau titrage, afin d'éviter l'oxydation de la solution dans le flacon par l'oxygène de l'air, chaque fois qu'on débouche ce flacon pour y faire un prélèvement.

Ces auteurs avaient admis pour la décomposition de l'hydrosulfite de soude les équations suivantes, établies par Bernthsen et Bazlen :

1° *A l'abri de l'air :*



2° *En présence de l'air :*



ment de chaleur qui peut déterminer l'inflammation du soufre provenant de cette décomposition et occasionner des accidents graves. Des accidents de cette nature se sont produits dans diverses fabriques dans les magasins où avaient été entreposés des fûts d'hydrosulfite de soude concentré en poudre. On a pu reproduire cet accident en envoyant une petite quantité d'eau au moyen d'un tube central dans un fût d'hydrosulfite de soude concentré en poudre qu'on a refermé ensuite. Après 72 heures environ, le fût a éclaté avec production de gaz sulfureux dues à la combustion du soufre.

Les résultats qu'ils ont obtenus en opérant à la température de 18° montrent que les solutions aqueuses exposées à l'air s'altèrent d'autant plus lentement qu'elles sont plus concentrées. Ces résultats sont l'inverse de ceux qu'ils ont obtenus à l'abri de l'air. En outre, l'altération est d'autant plus rapide que la température des solutions est plus élevée.

Dans l'étude plus complète que nous avons entreprise pour déterminer l'influence respective des différents facteurs qui concourent à l'altération des solutions d'hydrosulfite de soude, nous avons repris l'examen de l'action fondamentale de l'eau et de l'air, afin d'établir dans nos essais l'importance relative de ces causes d'altération sur les autres.

Une des difficultés de cette étude était d'apprécier exactement et rapidement la quantité d'hydrosulfite de soude contenue dans les solutions, en éliminant les causes d'altération possibles des solutions pendant la durée de leur préparation et du titrage. Nous avons adopté, pour le dosage de l'hydrosulfite de soude, le procédé basé sur la décoloration de l'indigo, mais en utilisant une technique un peu différente, nécessitée par l'utilisation de solutions neutres d'hydrosulfite, tandis que la Badische opérait en solution alcaline, ce qui permettait une stabilisation suffisante des solutions pour ne pas tenir compte de l'action de l'air pendant le titrage.

Nous décrivons ci-dessous le détail de la méthode de titrage que nous avons utilisée.

### **Préparation de la solution d'indigo sulfonique.**

On pèse exactement 1 gr. d'indigotine pure en poudre très fine, on le place dans un petit erlenmeyer avec 15 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 66° Bé ; on délaie bien l'indigo dans l'acide, puis on rajoute 15 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique et on chauffe pendant deux à trois heures à 50-55°. Après complet refroidissement à 15° de la solution sulfurique, on la verse peu à peu dans de l'eau renfermée dans un ballon jaugé d'un litre, on rince l'erlenmeyer puis on complète à 1 l. La solution est conservée à l'abri de l'air et de la lumière. Elle se maintient sans altération pendant plusieurs semaines.

---

### **Préparation de la solution d'hydrosulfite.**

Dans cette préparation, il faut éliminer rigoureusement l'air qui se trouve dans les récipients et dans la solution d'indigo, au moyen d'un courant de gaz d'éclairage, et on fait également le titrage dans une atmosphère de gaz d'éclairage en opérant aussi rapidement que possible.

Le dosage doit être conduit très rapidement, on fait écouler d'abord très vite la plus grande partie de l'hydrosulfite dans la solution d'indigo, puis on ne fait tomber que goutte à goutte les dernières portions jusqu'à décoloration du liquide. La couleur de la solution passe du bleu pur au vert clair, puis au jaune et au brun qui indique la fin du titrage. La couleur finale de la liqueur varie suivant la pureté de l'indigo, du jaune clair au jaune brun.

### Préparation de la solution neutre d'hydrosulfite.

Quand on opère avec des solutions alcalines d'hydrosulfite ainsi que l'indique la B. A. S. F. dans le but de titrer l'indigo, il n'est pas nécessaire, comme nous l'avons dit, de préparer les solutions à l'abri de l'air, car l'alcali stabilise suffisamment la solution pour qu'il n'y ait pas d'oxydation appréciable pendant la durée de la préparation.

En opérant en solution neutre, au contraire, l'altération de la solution est si rapide qu'il faut éviter tout contact avec l'air. D'après les indications de Stieldorf <sup>(18)</sup>, une solution d'hydrosulfite de soude exempte de stabilisateurs est complètement décomposée après un quart d'heure, même à l'abri de l'air dans un courant de  $\text{CO}_2$ . La dissolution de l'hydrosulfite de soude n'est pas très rapide à cause des impuretés que renferme l'hydrosulfite de soude industriel ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_3$ ,  $\text{ZnS}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Nous avons fait la dissolution de l'hydrosulfite de soude dans des ballons jaugés en utilisant de l'eau bouillie et opérant dans une atmosphère d'acide carbonique. La vidange de la solution dans les flacons destinés au titrage avait lieu sous pression d'acide carbonique.

---

### Étude de la décomposition de l'hydrosulfite de soude.

Nos essais ont été faits à la même température, à  $15^\circ$ , sur des solutions de concentration variable : à 0,3 %, 3 %, et à 10 %, en opérant à la lumière diffuse, dans l'obscurité et à la lumière ultra-violette.

---

(18) *Thèse*, Heidelberg, 1907.

D'autre part, nous avons étudié l'influence de la température en opérant à 15° C., à 40° C. et à 60° C. sur des solutions aux trois concentrations précédentes : 0,3 %, 3 %, 10 %. Les séries d'essais : à la lumière diffuse, dans l'obscurité et à la lumière ultra-violette, ont été faites simultanément pour être réalisées dans des conditions identiques. Les solutions étaient renfermées dans des flacons tritubulés (voir fig. 1) avec tubulure inférieure. Celui qui était destiné aux essais dans l'obscurité était noirci avec un vernis noir opaque. Pour étudier l'action des rayons ultra-violet, on utilisait un flacon en verre pyrex qui est, comme on le sait, très perméable à ces radiations. On décolorait l'indigo jusqu'à la teinte jaune clair, en opérant le plus rapidement possible, pour éviter toute cause d'erreur due à la décomposition de l'hydrosulfite de soude pendant la durée d'écoulement de la solution de la burette.

La recoloration de l'indigo blanc, quand on opère en solution neutre, peut donner facilement lieu à des erreurs si l'on opère pas très rapidement. Il n'y a pas lieu, comme nous l'avons dit, d'en tenir compte dans les titrages en milieu alcalin.

En milieu neutre, les titrages d'hydrosulfite de soude ne peuvent donner de bons résultats que si l'on opère comme nous l'avons indiqué plus haut, dans un courant de gaz d'éclairage en employant de l'eau bouillie et en faisant écouler la solution d'hydrosulfite contenue dans la burette, dans le minimum de temps possible.

Les titrages ont été faits après une heure, deux heures, six heures et douze heures à 15° C. et après un quart d'heure, une demi-heure et une heure à 40 et à 60 degrés.

Si nous récapitulons les résultats obtenus dans les titrages, nous voyons que la concentration de la solution a une grande influence ainsi que le montre le tableau suivant, dont les chiffres sont ceux qui ont été obtenus à la lumière diffuse :

TABL. 26

**Influence de la concentration à la lumière diffuse.**

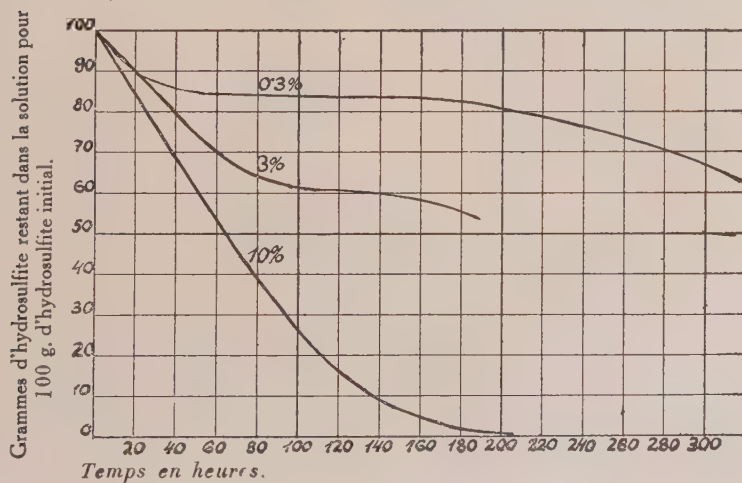
Quantité pour cent d'hydrosulfite de soude restant dans la solution (température 15°).

| Concentration de la solution | Après trois jours | Après cinq jours | Après six jours | Après dix jours |
|------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 0,3 %                        | 94,5              | 89               | 89              | 80,4            |
| 3 %                          | 83                | 72,5             | 67,5            | 50              |
| 10 %                         | 44,5              | 15               | 7,5             | 1,5             |

La comparaison des courbes obtenues, en faisant varier la concentration, montre que la courbe la plus caractéristique est celle obtenue avec la concentration de 3 % qui est sensiblement une droite :

FIG. 9

Décomposition des solutions d'hydrosulfite de diverses concentrations, à 15° C. à la lumière diffuse.



La variation de la température est aussi un facteur important de la décomposition et celle-ci est d'autant plus rapide que la concentration est plus grande. Ces résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous dans lequel figurent également les chiffres comparatifs de la décomposition, à la lumière diffuse, dans l'obscurité et aux rayons ultra-violet.

TABL. 27

**Durée en heures de la décomposition totale de la solution**  
(Température à 20°).

| Concentration<br>de la<br>solution | A la<br>lumière<br>diffuse | A l'abri<br>de la<br>lumière | Aux rayons<br>ultra violets | A la lumière diffuse      |                           |
|------------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                                    |                            |                              |                             | A la<br>tempér.<br>de 40° | A la<br>tempér.<br>de 60° |
| 3 %                                | 432                        | 744                          | 624                         | 173                       | 32                        |
| 10 %                               | 264                        | 264                          | 210                         | 54                        | 7,5                       |

On voit, d'après ce tableau, que la décomposition est d'autant plus rapide, quand on élève la température, que la concentration est plus grande.

La solution à 10 % à la température de 20° C. se décompose en effet environ deux fois plus vite que la solution à 3 % ; trois fois plus vite à 40° et quatre fois plus vite à 60° C. Pour une même concentration, 3 %, la décomposition est deux fois plus rapide à 40° qu'à 20° et onze fois plus rapide à 60°, et pour la concentration de 10 %, la différence de rapidité est encore beaucoup plus accentuée avec l'élévation de température, elle est en effet quatre fois plus rapide à 40° C. qu'à 20° et trente fois plus rapide à 60° centigrades.

Les résultats de nos essais sont représentés par les courbes suivantes :

FIG. 10

Décomposition de la solution d'hydrosulfite à 0.3% aux températures de 15° et 60° à la lumière diffuse.

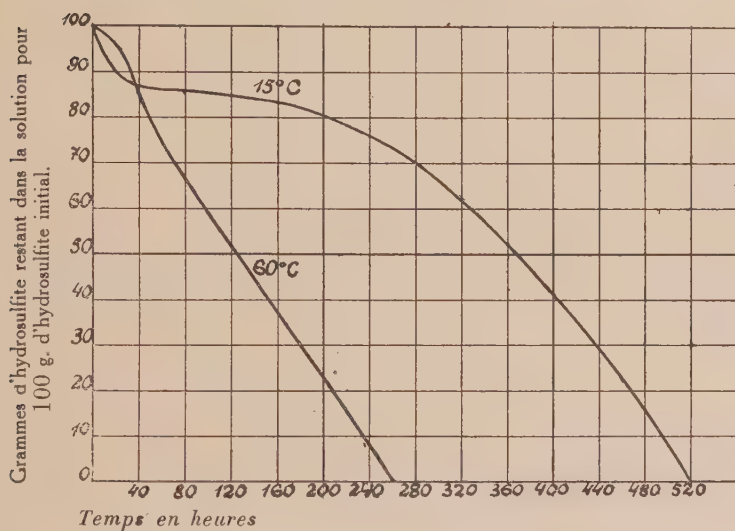


FIG. 11

Décomposition de la solution d'hydrosulfite à 3% aux températures de 15°, 40° et 60° C. à la lumière diffuse.

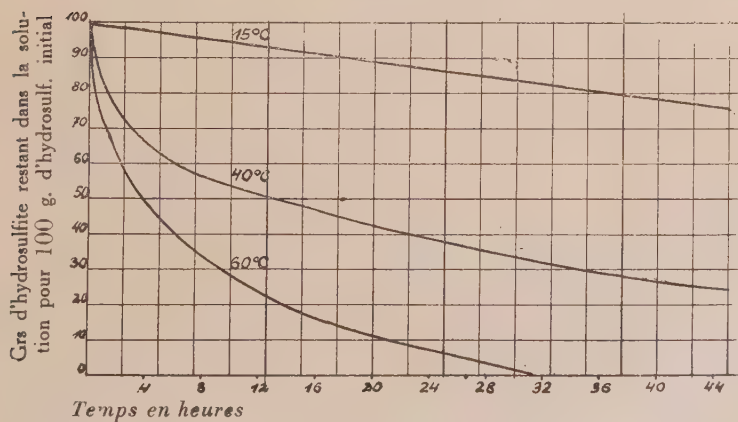
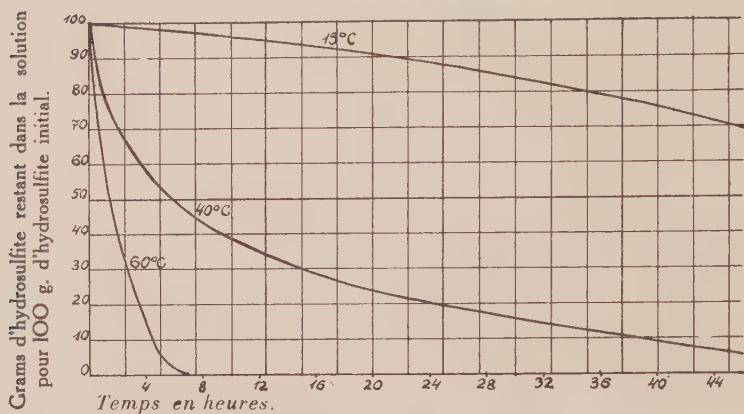


FIG. 12

Décomposition de la solution d'hydrosulfite à 10%, aux températures de 15°, 40° et 60° C. à la lumière diffuse.



TABL. 28

Proportions d'hydrosulfite restant dans la solution pour 100 gr. d'hydrosulfite initial

| Heures | Solution à 3% |        |        | Solution à 10% |        |        |
|--------|---------------|--------|--------|----------------|--------|--------|
|        | T. 20°        | T. 40° | T. 60° | T. 20°         | T. 40° | T. 60° |
| 1      | 99 %          | 82,5 % | 71,5 % | 99,5 %         | 80 %   | 62 %   |
| 2      | 98,5          | 75     | 62     | 99             | 71     | 40     |
| 3      | 98            | 70     | 54,5   | 98,5           | 63,5   | 26     |
| 4      | 96            | 66,5   | 48,5   | 98             | 58     | 15     |
| 5      | 97            | 63     | 44     | 98             | 53,5   | 5,5    |
| 6      | 96,5          | 60     | 40,5   | 97,5           | 49,5   | 1,5    |
| 7      | 96            | 58     | 26,5   | 97,5           | 46     | 0      |
| 8      | 95,5          | 56,5   | 33,5   | 97             | 43     |        |
| 9      | 95            | 55     | 31     | 96,5           | 40,5   |        |
| 10     | 94,5          | 53,5   | 28     | 96             | 38,5   |        |
| 11     | 94            | 52,5   | 25,5   | 95,5           | 36,5   |        |
| 12     | 93,5          | 51     | 23,5   | 95             | 34,5   |        |

Dans le tableau (N° 28), on peut suivre en fonction du temps, pendant douze heures consécutives, l'influence de la température sur la décomposition des solutions aux deux concentrations de 3 et de 10 %.

Si l'on examine les durées comparatives de décomposition à la lumière du jour (lumière diffuse), dans l'obscurité et aux radiations ultra-violettes, on voit que la solution à 10 % n'est pas influencée par la lumière diffuse, les résultats étant sensiblement les mêmes que dans l'obscurité ; les rayons ultra-violets donnent une faible différence (deux cent soixante-quatre heures à l'abri de la lumière et à la lumière du jour, deux cent dix heures aux rayons ultra-violets).

La solution à 3 % semble se comporter, vis-à-vis de ces conditions d'éclairage, à peu près comme la solution à 10 %, sauf que la lumière du jour semble avoir, dans ce cas, une action plus marquée, mais les titrages ayant été faits au mois de décembre pour les solutions à 10 % et au mois de mai pour la solution à 3 %, on peut expliquer ces différences par la variation de la qualité de la lumière du jour qui est beaucoup plus riche en rayons chimiques en mai qu'en décembre.

Il est intéressant de comparer, pour les solutions aux divers degrés de concentration, l'importance de la décomposition après cent vingt, deux cent quarante et trois cent soixante heures, en opérant dans l'obscurité, à la lumière du jour diffuse et aux rayons ultra-violets.

Ces résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

Quantité d'hydrosulfite restant dans la solution pour 100 gr.  
d'hydrosulfite initial :

| Concentration<br>de la<br>solution | Nombres<br>d'heures | A la lumière<br>du jour<br>(lumière<br>diffuse) |        |                             |
|------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------|--------|-----------------------------|
|                                    |                     | Dans<br>l'obscurité                             |        | Aux rayons<br>ultra violets |
| 0,3 %                              | 120                 | 91 %                                            | 84.5 % | 75                          |
|                                    | 240                 | 81                                              | 76     | 63                          |
|                                    | 360                 | 72.5                                            | 52.5   | 40                          |
| 3 %                                | 120                 | 72                                              | 60     | 60                          |
|                                    | 240                 | 50                                              | 37,5   | 41,5                        |
|                                    | 360                 | 31                                              | 12,5   | 21                          |
| 10 %                               | 120                 | 56                                              | 56     | 28,5                        |
|                                    | 240                 | 31,5                                            | 31,5   | 17,5                        |
|                                    | 360                 | 15                                              | 15     | 9                           |

Ces résultats sont représentés par les courbes suivantes :

FIG. 13

Décomposition de la solution d'hydrosulfite à 0.3 %, à la température  
de 15° C. à l'abri de la lumière, à la lumière diffuse et aux ra-  
diations ultra-violettes.

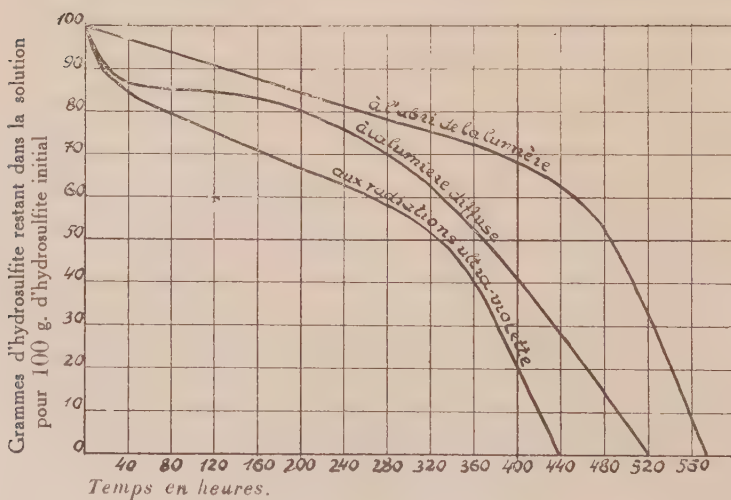


FIG. 14

Décomposition de la solution d'hydrosulfite à 3%, à 15° C, à l'abri de la lumière, à la lumière diffuse et aux radiations ultra-violettes.

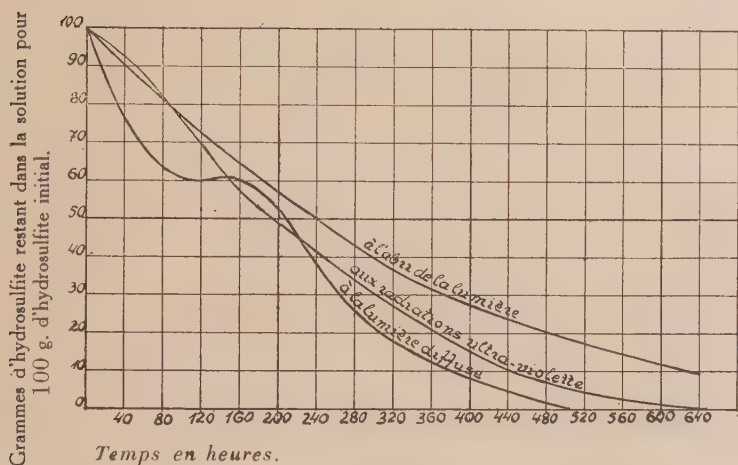
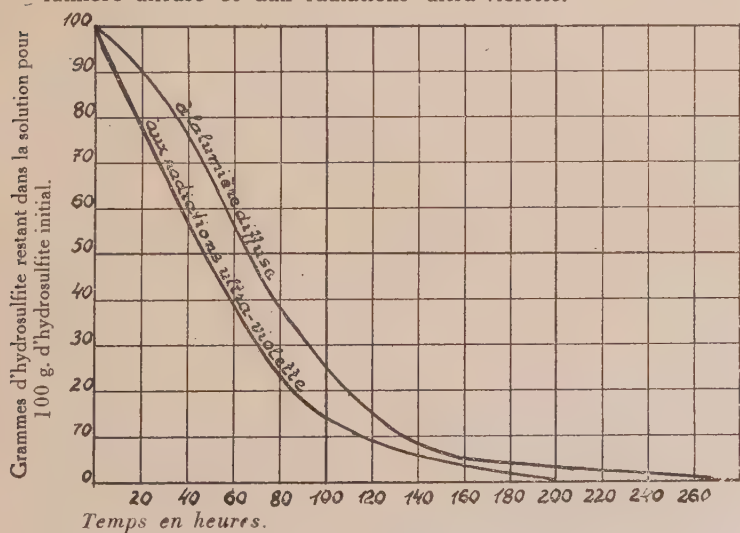


FIG. 15

Décomposition de la solution d'hydrosulfite à 10%, à 15° C, à la lumière diffuse et aux radiations ultra-violettes.



D'après le tableau et les courbes précédentes, la décom-

position des solutions à 0,3 et à 3 % est notablement plus faible à l'abri de la lumière du jour qu'en sa présence.

Par contre, pour la concentration de 10 %, la lumière du jour est sans influence, mais les rayons ultra-violet ont une action destructive beaucoup plus marquée qu'aux concentrations plus faibles.

Ces représentations graphiques des résultats montrent que la lumière agit comme catalyseur de la décomposition. Les deux courbes sont similaires, ce qui permet de supposer que la lumière accélère seulement la vitesse de décomposition qui croît avec l'intensité lumineuse, mais n'est pas proportionnelle à la concentration des solutions.

Pour étudier d'une façon plus complète l'action de la lumière sur l'hydrosulfite de soude, il faudrait tenir compte de cette action sur ses produits de décomposition. Nous signalerons notamment, à ce sujet, l'observation faite par L. Marnier <sup>(19)</sup> relative à l'action de la lumière sur l'hyposulfite de soude (un des produits de décomposition par l'eau de l'hydrosulfite de soude), qui donnerait naissance à de l'hydrosulfite de soude. Les essais que nous avons faits dans le but de contrôler cette réaction, même en prolongeant beaucoup l'exposition aux rayons ultra-violet et en opérant sur des solutions alcalines à l'abri de l'air, ne nous ont donné que des résultats négatifs.

---

(19) L. MARNIER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 154, p. 32, 1912.

## TROISIÈME PARTIE.

---

### Décomposition et stabilisation des solutions d'hydrosulfite de Soude

---

*Constitution de l'hydrosulfite de soude.* — Avant d'étudier la décomposition et la stabilisation de l'hydrosulfite de soude, nous rappellerons les divers travaux qui ont été faits en vue d'établir la constitution de l'hydrosulfite de soude. Le phénomène de l'autoxydation de l'hydrosulfite de soude en poudre ou en solution aqueuse, à l'air humide ou à l'abri de l'air n'a pu pendant longtemps être éclairci faute de la connaissance de la formule de constitution de l'hydrosulfite et d'autre part, à cause des divergences des théories concernant les oxydations spontanées, la catalyse et les antioxygènes.

La formule de l'hydrosulfite de soude établie par Bernthsen <sup>(1)</sup> fut déjà vivement combattue par Schutzenberger <sup>(2)</sup> et plus tard également par d'autres auteurs. Bernthsen basa ses arguments sur les produits d'oxydation de l'hydrosulfite de soude ainsi que sur l'analyse de l'hydrosulfite hydraté  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  pur préparé à la concentration de 99,5 % par Bernthsen et Bazlen <sup>(3)</sup>. La

---

(1) *Bér.*, t. 13, p. 2274-2283, 1880 ; *Bér.*, t. 14, p. 438-440, 1881 ; *Lieb. Ann.*, t. 208, p. 142-181, 1881 ; *C. R.*, t. 93, p. 74-77, 1881 ; *C. R.*, t. 93, p. 412-415, 1881 ; *Lieb. Ann.*, t. 211, p. 285-305, 1881 ; *Lieb. Ann.*, t. 268, p. 150, 1881.

(2) *C. R.*, t. 69, p. 196-201, 1869 ; *Ann. chim. phys.*, t. 20, 1870 ; *C. R.*, t. 92, p. 875-878, 1880 ; *C. R.*, t. 93, p. 151-152, 1881.

(3) *Bér.*, t. 38, p. 1062, 1905.

formule de Bernthsen fut adoptée par Meyer <sup>(4)</sup> qui prouva que l'hydrosulfite donne par oxydation une réaction acide, ce qui ne pouvait pas être le cas en adoptant la formule de Schutzenberger :

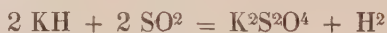


Par contre la formule de Bernthsen permettait d'expliquer cette acidité par formation de bisulfite de soude :



Donc l'oxygène absorbé doit être dans le rapport de 1 : 2, ce qui fut également démontré par Meyer par un essai analytique.

De même Moissan <sup>(5)</sup> qui fit la synthèse de l'hydrosulfite de soude par l'action des hydrures alcalins sur l'acide sulfureux, ne trouva pas même des traces d'hydrogène dans le produit final, ce qui aurait dû être le cas si l'on adoptait la formule de Schutzenberger :



Enfin Jellinek <sup>(6)</sup> contrôla les deux hypothèses par l'emploi des méthodes électro-chimiques. Il se basa sur une règle d'Ostwald <sup>(7)</sup> d'après laquelle si on diminue régulièrement la concentration des solutions équimoléculaires des divers sels de sodium, l'accroissement de la conductibilité correspondante est approximativement

(4) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 34, p. 43-61, 1903.

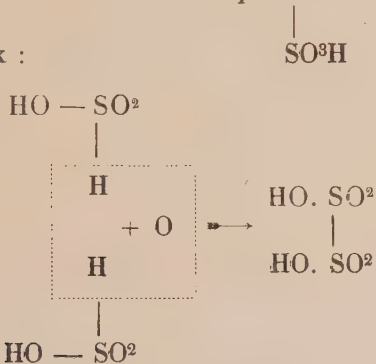
(5) *C. R.*, t. 135, p. 647-654, 1902.

(6) *Das Hydrosulfit*, Stuttgart, 1911, I, p. 32.

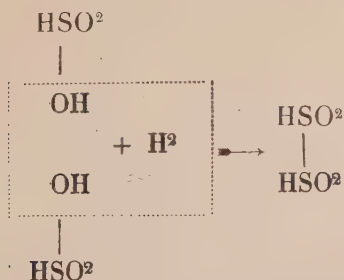
(7) *Zeitsch. f. physick. Ch.*, t. 1, p. 105, 1887.

proportionnel aux valences des anions. On trouve enfin, à l'aide de cette règle, la basicité des acides. Jellinek obtint le chiffre 1.8 ; donc l'acide hydrosulfureux doit être bibasique.

En supposant que la formule de l'hydrosulfite fut ainsi établie, sa constitution était encore loin d'être élucidée. Certains auteurs comme Meyer (8) trouvent une analogie, entre la constitution de l'acide hydrosulfureux et la formation de l'acide dithionique  $\text{SO}^3\text{H}$  à partir de l'acide sulfureux :



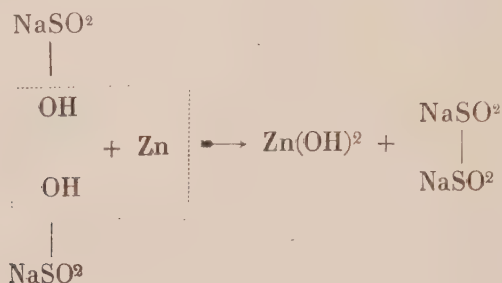
et entre la formation de l'acide hydrosulfureux par la réduction de l'acide sulfureux :



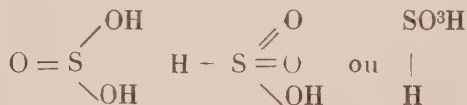
d'où Engler explique identiquement la formation de

(8) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 34, p. 43-61, 1903.

l'hydrosulfite de soude par le bisulfite de soude et le zinc :



D'autres auteurs expliquent la constitution de l'acide hydrosulfureux en le considérant comme un anhydride mixte de l'acide sulfureux et de l'acide sulfoxylique. L'acide sulfureux peut être écrit sous l'une des trois formes suivantes :



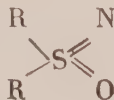
Acide sulfureux H  
qui dérive — comme l'acide dithionique de : |  
H



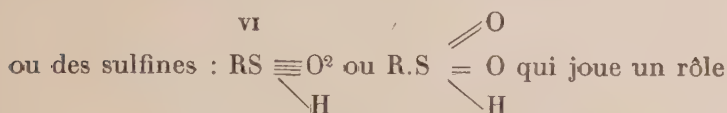
Acide sulfureux      Acide dithionique

Le dernier formant des éthers sous le nom de sulfones

suivant la formule générale :

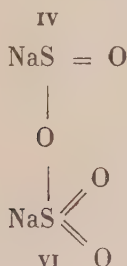


Nous ajoutons encore la formule de l'acide sulfinique

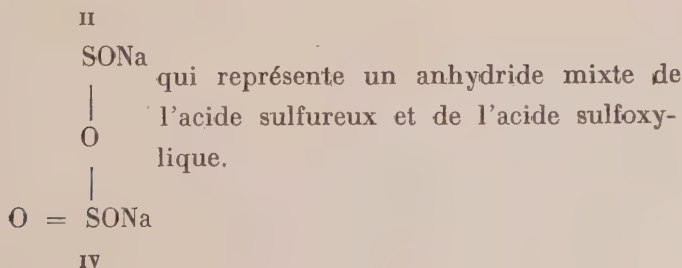


dans les hypothèses des réactions de l'hydrosulfite avec les aldéhydes.

Binz <sup>(9)</sup> se basant sur la formation des diméthylsulfones — qui contiennent du soufre hexavalent — par l'action de diméthylsulfate sur l'hydrosulfite, émet l'hypothèse d'une constitution asymétrique :



Jellinek <sup>(10)</sup> suppose une constitution encore plus asymétrique :



(9) Ber., t. 37, p. 3549-3560, 1904.

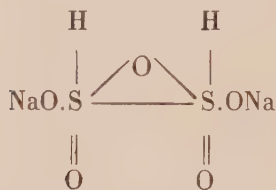
(10) JELLINEK, *Das Hydrosulfit*, I, p. 49, 1911.

Mais on pouvait supposer que ces anhydrides donnent la réaction suivante en présence de l'eau :



ce qui n'a pas lieu. Jellinek trouve la solution de cette anomalie dans la liaison de l'oxygène, qui est très résistante à cette décomposition par l'eau.

L'atome de S de l'acide sulfoxylique est d'une valence inférieure à celle de l'acide sulfureux ; il est donc moins saturé. Nous citerons également l'hypothèse de Bucherer et Schwalbe <sup>(11)</sup>, qui ont supposé que l'eau fait partie de la constitution de l'hydrosulfite et que ce n'est pas de l'eau de cristallisation :



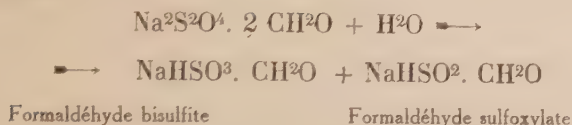
En 1927, Bazlen <sup>(12)</sup> mit en doute que l'hydrosulfite était un anhydride mixte, étant donné que ses solutions ne sont stables qu'en présence d'une certaine quantité d'alcali. Il se rallia de préférence à l'ancienne hypothèse de Meyer (voir page 128).

La constitution de l'hydrosulfite devait correspondre aux réactions bien connues des aldéhydes et acétones et des bisulfites. Suivant la conception de Jellinek, l'hydro-

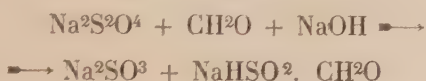
(11) *Zeitsch. f. angew. Ch.*, t. 17, p. 1447-1451, 1904 ; *Ber.*, t. 39, p. 2814-2823, 1906.

(12) *Ber.* (2), t. 60, p. 1470, 1927.

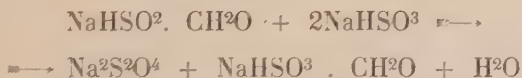
sulfite-formaldéhyde se décompose par l'eau suivant l'équation :



En solution alcaline, Bazlen montra que la réaction peut être représentée par l'équation suivante :

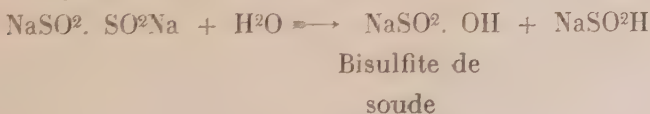


D'autre part, selon Jellinek, le formaldéhyde sulfoxy-  
late mis en présence de bisulfite de soude, donne nais-  
sance à l'hydrosulfite de soude d'après la réaction sui-  
vante :



Donc la formaldéhyde en solution alcaline donne du  
sulfoxy- et en solution acide du bisulfite. Jellinek qui  
considérerait le sulfoxy- comme le sel de l'acide sulfi-  
nique, trouve dans cette hypothèse une preuve qui justi-  
fie la formule de constitution de l'hydrosulfite établie  
par lui.

Bazlen expliqua son hypothèse de l'action des aldéhy-  
des sur l'hydrosulfite de soude. Il suppose qu'il y a une  
rupture de la chaîne S—S de l'acide disulfinique en  
présence de l'eau, au moment de la réaction avec la for-  
maldéhyde suivant l'équation :

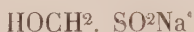


Les produits ainsi formés se combinent immédiatement avec la formaldéhyde en donnant, d'une part :



sel de sodium de l'acide oxymethan-sulfonique  
ou formaldéhyde-bisulfite de soude ;

d'autre part :



sel de sodium de l'acide oxymethan-sulfinique  
ou formaldéhyde-sulfoxyrate de sodium.

En présence de la soude caustique, la formaldéhyde donne avec l'hydrosulfite de soude du sulfite de soude et du formaldéhyde sulfoxyrate de sodium.

L'acide hydrosulfureux considéré par Bazlen comme un acide disulfinique, se décompose d'une manière analogue en acide dithionique sous l'action de l'eau. Pour lui, la différence est que l'acide dithionique ne se décompose en acide sulfureux et acide sulfurique, que par élévation de température.

---

### **L'autoxydation de l'hydrosulfite de soude**

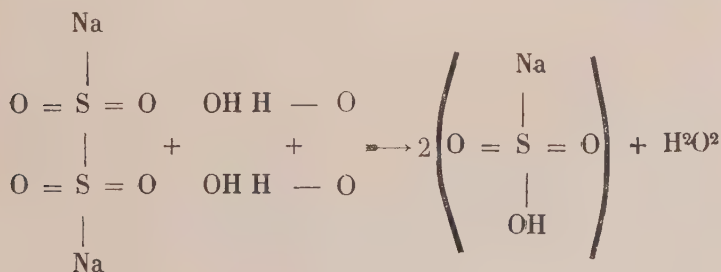
Nous avons déjà cité les premières observations de Schoenbein et de Schutzenberger sur l'hydrosulfite de soude. Bien que la base théorique manquait — comme nous le verrons — les hypothèses établies par ces auteurs ont été vivement commentées dans des publications récentes, surtout en ce qui concerne l'oxydation de l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse.

Cette oxydation spontanée fut soumise à une étude systématique par Lumière et Seyewetz. Après avoir étudié

l'oxydabilité du sulfite de soude <sup>(13)</sup> qui est par rapport à l'hydrosulfite de soude un produit peu oxydable, ils reconnurent la propriété antioxydante de certaines substances pour le sulfite de soude <sup>(14)</sup>. Ils indiquèrent également certains stabilisateurs de l'hydrosulfite, et signalèrent à ce point de vue l'inefficacité des antioxydants agissant sur le sulfite de soude.

La décomposition de l'hydrosulfite en poudre ou en solution, soit à l'abri de l'air, soit en sa présence, est dans tous les cas la conséquence d'une oxydation. Cette décomposition qui se produit spontanément à l'abri de l'air a été étudié pratiquement par Meyer, Lumière et Seyewetz et Jellinek et nous l'avons citée dans la partie précédente de notre étude.

Engler et Weissberg ont émis l'hypothèse que l'hydrosulfite de soude subit une autoxydation avec formation de  $H^2O^2$  si l'on agite sa solution avec l'air, suivant l'équation :

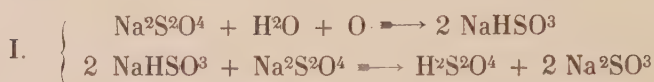


Mais ils constatent que la réaction n'a lieu qu'en solution acide, tandis qu'en solution alcaline ou neutre

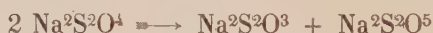
(13) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 33, p. 444, 1905.

(14) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 33, p. 935-942, 1905.

$\text{H}_2\text{O}_2$  n'est pas stable et l'hydrosulfite est oxydé en sulfite et sulfate. Meyer (15) représente donc cette autoxydation de l'hydrosulfite en solution neutre ou alcaline en présence de l'oxygène de l'air par les deux réactions suivantes :



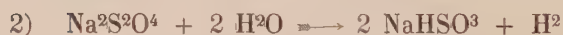
L'autoxydation de l'hydrosulfite est suffisamment rapide même en l'absence de l'oxygène de l'air. Elle était représentée par Meyer d'après les équations :



Suivant Lumière et Seyewetz :



Jellinek suppose que l'action de l'eau a lieu d'après l'une des réactions 1) ou 2) :



Comme nous le voyons, il y a la formation de bisulfite et des ions H qui favorisent la décomposition de l'hydrosulfite de soude, ce qui explique l'action stabilisatrice des alcalis. La pression d'équilibre de l'hydrogène dans une solution acide d'hydrosulfite-bisulfite est très élevée et en milieu acide la solution n'est pas stable car l'acide hydrosulfureux est mis en liberté, le liquide prend une couleur

(15) *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. 34, p. 43-61, 1903.

jaunâtre et se décompose ensuite très rapidement d'après les réactions suivantes :



En solution alcaline une autre réaction électro-chimique paraît se produire mais cette réaction est encore inconnue.

---

### La catalyse et les antioxygènes.

En considérant l'hydrosulfite de soude comme un produit dont la décomposition peut être influencée par de nombreux facteurs, nous passerons en revue certains travaux faits sur des corps facilement oxydables, pour observer l'action des catalyseurs et ensuite celle des antioxygènes. Les essais expérimentaux effectués sur l'hydrosulfite de soude se basent sur cette action accélératrice ou retardatrice.

Ce sont ces mêmes expériences qui ont provoqué de nombreuses discussions n'ayant pas encore pris fin. L'action de ces corps sur la vitesse des réactions intéressait au plus haut point même l'industrie, car l'on sait que pour celle-ci toute diminution du temps de production et le réglage des réactions secondaires a une importance considérable.

C'est Bigelow (1<sup>6</sup>) qui le premier trouva qu'une grande série de corps organiques tels que l'alcool éthylique, le phénol, le benzaldéhyde, etc., ralentissent l'oxydation.

---

(16) *Zeitsch. f. phys. Ch.*, t. 26, p. 493-532, 1898.

il les appela des catalyseurs négatifs, bien que la catalyse négative peut se transformer dans certains cas pendant l'application en catalyse positive. Il constata l'action irrégulière de l'alcool éthylique qui fut étudiée plus tard avec l'hydrosulfite<sup>(17)</sup>, mais il ne put pas donner d'explication à cette action irrégulière. Cet auteur signala encore l'action additive de certains catalyseurs négatifs, comme la glycérine et la mannite que nous retrouverons plus tard appliquée par ceux qui se sont occupés de la stabilisation de l'hydrosulfite. Bigelow étudia également l'action des *o*-, *p*- et *m*-crésols et remarqua la variation de l'action suivant les positions des groupes OH.

Titoff<sup>(18)</sup> reprit l'étude des « catalyseurs négatifs » avec le sulfite de soude et constata que la rapidité de l'oxydation n'est pas proportionnelle à la quantité d'oxygène mise en présence du sulfite de soude. En utilisant le sulfate de cuivre comme catalyseur positif on le retrouve intact après l'oxydation. D'après Titoff l'action des catalyseurs négatifs d'oxydation consiste à neutraliser un catalyseur positif existant à l'état d'impureté.

Donc, la catalyse négative ne se produirait qu'en présence d'impuretés qui seraient des catalyseurs positifs. En cas d'absence absolue de catalyseurs positifs ou négatifs, l'oxydation de sulfite de soude devient extrêmement lente. Théoriquement, on ne peut pas éliminer totalement les catalyseurs, et la vitesse des réactions reste proportionnelle aux quantités de catalyseurs présentes.

Comme nous le voyons, Bigelow et Titoff ne pouvaient

---

(17) L. EYMER, *Rev. g. d. mat. color.*, p. 96, 1925.

(18) *Zeitsch. f. phys. Ch.*, t. 45, p. 640-683, 1903.

pas donner l'explication de la catalyse négative. Lumière et Seyewetz <sup>(19)</sup> qui, en 1903, trouvent que l'oxydabilité à l'air des solutions de sulfite de soude se trouve sensiblement diminuée par l'addition de très faibles quantités de réducteurs comme par exemple l'hydroquinone, nomment le phénomène : « antioxydation » et les corps qui jouent ce rôle « antioxydants ». Dans le cas de l'hydroquinone ils arrivent à des constatations, qui ne correspondent pas aux hypothèses de Bigelow et de Titoff. L'effet antioxydant de l'hydroquinone n'est proportionnel ni à la quantité d'hydroquinone ni au temps. Il est intéressant de noter que le pouvoir antioxydant de l'hydroquinone est diminué en présence des alcalis ou de leurs succédanés. En variant la concentration du sulfite de soude l'action antioxydante n'est pas modifiée, en tenant compte des différences d'oxydabilité, que présentent entre elles ces solutions de concentrations différentes. Ils ont également signalé l'effet antioxydant des ortho- et paradiphénols, diamines, et aminophénols ainsi que des aldéhydes et des cétones ; sauf la diméthylcétone qui, au contraire, augmente l'altérabilité du sulfite de soude. Ils concluent enfin que le sulfite de soude est lui-même un antioxydant pour les diphénols, les diamines et les aminophénols ortho et para et retarde notablement la rapidité de leur oxydation à l'air.

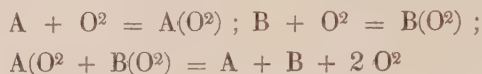
A la suite des travaux de Lumière et Seyewetz, Moureu et Dufraisse <sup>(20)</sup> indiquèrent un très grand nombre d'antioxygènes qu'ils étudièrent pour empêcher l'oxydation de l'acroléine. Pour expliquer le rôle des antioxygènes, ils

---

(19) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 33, p. 444, 1905.

(20) *C. R.* (1), t. 174, p. 258, 1922 ; *C. R.* (1), t. 176, p. 624, 1923.

proposèrent la théorie des peroxydes, d'après laquelle les corps autoxydables et l'antioxygène, donnent chacun un peroxyde. Ces peroxydes se détruisent avec réduction mutuelle et régénération du mélange initial. (Corps autoxydable A, oxygène O, et antioxygène B) :



Dupont et Allard jugent ce schéma applicable seulement à des cas particuliers. Ils proposent d'admettre la formation d'un oxyde intermédiaire (A O) dont une très faible partie serait active et donnerait lieu à la formation d'un composé (A O) B inactif, et susceptible, dans certains cas seulement, de se décomposer suivant un schéma analogue à celui de Moureu et Dufraisse : -



En 1928 Perrin <sup>(21)</sup> observa l'action de certains sels antioxygènes (iodures, sulfures, sulfocyanures, etc.), sur le rendement lumineux de la fluorescence. Il attribua aux ions I—, S—, SCN— une action physique sur les molécules excitées des corps fluorescents en ralentissant les réactions photochimiques. Il constata également l'action antioxydante de certains corps antioxygènes très différents (diphénols, diamines, amiphénols, composés sulfurés, composés azotés) dans l'oxydation photochimique de l'uranine sans qu'ils agissent chimiquement.

Dans une autre publication <sup>(22)</sup> Perrin objecte qu'un catalyseur par définition ne peut pas modifier l'équilibre

(21) *Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 216, 1930 ; *C. R.* (1), t. 184, p. 1129, 1927.

(22) *C. R.* (1), t. 184, p. 1121, 1927.

thermique et que les concentrations en molécules actives sont fixées par les lois de la thermodynamique. Un catalyseur qui augmente la « mortalité » des molécules actives doit donc lorsqu'il y a équilibre thermique, être compensé par un accroissement de « natalité », de façon que les concentrations en molécules excitées restent les mêmes. Il lui semble donc impossible d'expliquer le ralentissement des oxydations par de petites quantités d'un composé antioxygène, sur laquelle se base l'hypothèse de Moureu et Dufraisse. Perrin suggère encore pour l'explication de l'action antioxygène la preuve que tous les composés antioxygènes sont capables de désactiver des molécules excitées très diverses, ce qui prouve que l'activation primitive des molécules n'est pas exclusivement thermique.

Il est d'accord avec Bodenstein et Christiansen <sup>(23)</sup> d'après lesquels ces réactions seraient des réactions par chaînes. Lorsqu'une molécule activée réagit, l'énergie dégagée n'est pas directement dissipée sous forme cinétique, mais sert à activer d'autres molécules qui entraîneront, en réagissant à leur tour, de nouvelles activations. L'antioxygène en désactivant une molécule raccourcit sa vie moyenne et l'énergie de désactivation au lieu de servir à activer de nouvelles molécules est dissipée thermiquement. C'est-à-dire que le rôle des corps dits antioxygènes serait ainsi d'être des désactivants des molécules excitées. C'est d'autant plus possible, qu'on a des cas purement photochimiques, où des réactions par

---

(23) BODENSTEIN, *Zeitsch. f. Elektroch.*, t. 22, p. 53, 1916 ; CHRISTIANSEN et KRAMERS, *Zeitsch. f. physick Ch.*, t. 104, p. 451, 1923.

chaînes ne sont pas des oxydations et où on retrouve l'action retardatrice de certains corps.

Moureu et Dufraisse critiquèrent les idées de Perrin <sup>(24)</sup> Ces hypothèses ne pouvaient servir, d'après ces auteurs, qu'à renforcer l'ancienne théorie des catalyseurs et pour expliquer certaines réactions photochimiques. Ils lui contestent de pouvoir appliquer les théories de Christiansen et de Perrin aux phénomènes d'autoxydation en dehors de l'action de la lumière. La double action d'un même catalyseur : actions antioxygènes et action anti-lumière sont dues d'après Perrin à la même cause.

D'autre part, la théorie des réactions en chaînes s'appliquerait à toutes les réactions chimiques, cependant le phénomène des antioxygènes n'a été constaté que dans l'action de l'oxygène de l'air (dans le cas d'oxydations par des corps oxydants, Moureu et Dufraisse n'ont pas observé d'action antioxygène).

L'hypothèse des réactions en chaînes, ne peut être adaptée au cas particulier de l'action des antioxygènes. On ne pouvait pas non plus comprendre l'existence des catalyses inverses comme par exemple celle de l'iode qui peut se comporter comme antioxygène vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque et comme prooxygène vis-à-vis du styrène, et encore moins l'inversion de la catalyse au cours d'une même autoxydation comme par exemple dans l'action des corps iodés vis-à-vis de l'acroléine.

Il faut encore noter les facteurs qui peuvent intervenir dans l'autoxydation de l'hydrosulfite de soude. Kern-

---

(24) C. R. (2), t. 185, p. 1545 1927 ; C. R (1), t. 186, p. 196, 1928.

baum <sup>(25)</sup> observa qu'un petit volume d'eau distillée, préalablement bouillie, et exposée pendant dix heures à la radiation d'une lampe à vapeur de mercure dégage de l'hydrogène, et l'eau renferme de l'eau oxygénée :



Thiele <sup>(26)</sup> observa l'oxydation du soufre en suspension dans l'eau et la formation de  $\text{SO}_3$  par suite de l'action des rayons ultra-violet. La formation de  $\text{SO}_3$  a lieu même — en faible quantité — à la lumière ordinaire.

Henri et Wurmser établirent, d'autre part, l'action des rayons ultra-violet sur l'eau oxygénée qui se décompose différemment suivant qu'elle se trouve en milieu neutre, acide, ou alcalin, ainsi qu'en présence de différents corps, suivant fidèlement l'hypothèse des réactions en chaînes de Perrin.

---

### Les antioxygènes et la stabilisation de l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse.

Lumière et Seyewetz <sup>(27)</sup> étudièrent l'influence de certains antioxygènes pour retarder l'oxydation de l'hydrosulfite de soude en solution. Cette étude avait pour but d'augmenter la durée de conservation de ces solutions instables pour leurs applications photographiques.

Les antioxygènes, qu'ils avaient préconisés antérieurement pour retarder l'oxydation du sulfite de soude, n'exercent aucune influence marquée sur la conservation des solutions d'hydrosulfite de soude.

---

(25) *C. R.* (2), p. 273, 1909.

(26) *Zeitsch. f. ang. Ch.* (2), p. 2484, 1909.

(27) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 33, p. 444, 1905.

D'autre part ils réussirent à stabiliser l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse par l'emploi d'un grand nombre de substances, sans donner d'explication directe de leur action. Ils observent notamment l'action stabilisatrice des alcalis et de leurs succédanés, (amines et de quelques corps faiblement alcalins) et l'action partiellement connue des aldéhydes et des acétones. Les corps les plus alcalins ne sont pas les substances les plus aptes à la stabilisation. Lumière et Seyewetz constatèrent l'action, par ordre d'efficacité décroissante, du *phosphate tribasique de soude*, du *silicate de soude*, du *carbonate de soude*, de *l'ammoniaque*, de la *méthylamine*. Les corps faiblement alcalins comme le *phosphate neutre de soude*, *l'aniline*, n'ont qu'une action conservatrice très faible. Tandis que les substances qui exercent leur action en formant des combinaisons stables avec l'hydrosulfite de soude qui ne possède plus alors de propriété réductrice que vers 80°, sont par ordre d'efficacité décroissante : le *trioxyméthylène en présence du sulfite de soude*, le *formol*, *l'aldéhyde ordinaire*, *l'hexaméthylènetétramine* et *la benzaldéhyde*. L'acétone seule ou en présence de sulfite de soude n'a qu'une action très faible.

En 1922, Moureu et Dufraisse <sup>(28)</sup> reprirent les observations de Lumière et Seyewetz et cherchèrent à établir la fonction des corps antioxygènes, après une étude fondamentale sur l'auto-oxydation de l'acroléine en l'absence de l'air. Ils étudièrent d'abord systématiquement l'action de l'hydroquinone et des autres di- et triphénols. Ils leur attribuèrent une propriété antioxygène qui paraît appar-

---

(28) C. R. (1), t. 174, p. 253, 1922.

tenir, d'une façon générale, à la fonction phénol. Ils observèrent que ces substances à des doses minimes entravent l'auto-oxydation de l'acroléine et de furfural.

En 1924 ils observèrent les propriétés catalytiques retardatrices de l'iode et de ses composés sur l'aldéhyde benzoïque, tandis que sur le styrolène (hydrocarbure éthylenique) il y a au contraire une action accélératrice (29). Ils signalèrent également l'action antioxydante du soufre et de certains composés du soufre (30). Il est intéressant de mentionner leur étude de l'effet antioxydant de ces corps sur le sulfite de sodium.

Moureu et Dufraisse ont également signalé les actions assez nettes, positives ou négatives, de corps qui ne diffèrent du sulfite de soude que par leur degré d'oxydation : sulfure, hyposulfite, hydrosulfite de sodium. Ce dernier montre une action catalytique positive. Parmi les composés azotés (31) ils indiquent la propriété antioxydante considérable des amines primaires, secondaires ou tertiaires, ainsi que des aminophénols. Par contre, la fonction amide paraît peu active. Ils signalent enfin les propriétés antioxygènes des composés phosphorés (halogénures de phosphore, acide hypophosphoreux, acide phosphorique, phosphines), ainsi que de certains composés de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du vanadium (32).

---

(29) C. R. (1), t. 178, p. 824, 1924.

(30) C. R. (1), t. 178, p. 1861, 1924 ; C. R. (2), t. 179, p. 237, 1924.

(31) C. R. (2), t. 183, p. 408, 1926.

(32) C. R. (2), t. 187, p. 157, 917, 1092, 1928.

### **La stabilisation de l'hydrosulfite à l'abri de l'oxygène de l'air.**

Les premiers essais de stabilisation des solutions d'hydrosulfite de soude en présence de l'oxygène de l'air qui ont été faits par Lumière et Seyewetz nous ont servi de point de départ pour une étude plus complète sur cette stabilisation. Nous avons d'abord opéré en l'absence de l'oxygène de l'air dans une atmosphère de gaz d'éclairage, pour étudier la possibilité de stabilisation avec des corps qui ne modifient pas le pouvoir réducteur de l'hydrosulfite et sont sans action sur les réactifs utilisés dans les dosages. Nous avons comparé nos résultats à ceux qui ont été obtenus primitivement par Lumière et Seyewetz.

Nos essais ont été faits sur des solutions d'hydrosulfite à 3 % à la température de 15-18° C. et dans les conditions générales suivantes : ces solutions étaient préparées en l'absence de toute trace d'air en opérant avec de l'eau bouillie dans une atmosphère de gaz d'éclairage. Chaque essai a porté sur un litre de solution, contenue dans un flacon bitubulé d'un litre comme dans nos études précédentes.

Nous avons déterminé le degré de décomposition de l'hydrosulfite par des titrages effectués deux fois par jour avec une solution d'indigo disulfoné, pour connaître la proportion d'hydrosulfite qui avait été décomposée par rapport à la quantité initiale. Les premiers dosages ont été effectués immédiatement après la préparation des solutions. Dans les tableaux qui suivent, les résultats des dosages sont exprimés en poids d'hydrosulfite restant

dans la solution pour 100 gr. d'hydrosulfite initial. Pour chaque essai, nous avons un témoin non additionné de substance conservatrice.

---

### **Emploi du phosphate tribasique de soude et du phosphate tribasique d'ammoniaque**

Parmi les produits alcalins utilisés pour stabiliser les solutions d'hydrosulfite en présence de l'oxygène de l'air, Lumière et Seyewetz ont attribué au phosphate tribasique de soude, qui se comporte comme un véritable alcali caustique, une action importante. C'est avec ce produit que nous avons commencé notre série d'essais de stabilisation à l'abri de l'air en étudiant parallèlement l'action du phosphate tribasique d'ammoniaque, qui n'avait pas été signalé jusqu'ici comme stabilisateur.

Nous avons employé une solution d'hydrosulfite de soude à 3 %, dans laquelle nous ajoutons des quantités croissantes de phosphate trisodique ou de phosphate triammonique. Les résultats de nos essais sont consignés dans les tableaux (voir page 148).

Si nous comparons les résultats que nous avons obtenus en opérant à l'abri de l'air, avec ceux obtenus par Lumière et Seyewetz, qui avaient opéré au contact de l'air, nous voyons que dans ces essais, en employant 50 gr. de phosphate tribasique de soude pour un litre de solution d'hydrosulfite, cette solution est totalement décomposée en 7 jours, tandis qu'après le même temps cette solution maintenue à l'abri de l'air renfermait encore 97-98 % de l'hydrosulfite initial.

Nous remarquons également l'action stabilisatrice du

TABL. 30

| Quantité d'hydrosulfite restant dans la solution à 3 <sup>o</sup> o,<br>pour 100 grammes d'hydrosulfite initial, à l'abri de l'air |        |                                                 |                                                 |                                                      |                                                       |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Jours                                                                                                                              | Témoin | 25 g.<br>phosphate<br>tribasique<br>de<br>soude | 50 g.<br>phosphate<br>tribasique<br>de<br>soude | 5 g.<br>phosphate<br>tribasique<br>d'ammo-<br>niaque | 10 g.<br>phosphate<br>tribasique<br>d'ammo-<br>niaque | 50 g.<br>phosphate<br>tribasique<br>d'ammo-<br>niaque | 100 g.<br>phosphate<br>tribasique<br>d'ammo-<br>niaque | 35 cc.<br>ammo-<br>niaque<br>+<br>15 cc.<br>acétone | 5 g.<br>phosphate<br>tribasique<br>d'ammo-<br>niaque<br>+ 15 cc<br>acétone |
| 1                                                                                                                                  | 100    | 100                                             | 100                                             | 100                                                  | 100                                                   | 100                                                   | 100                                                    | 100                                                 | 100                                                                        |
| 2                                                                                                                                  | 87,0   | 93,7                                            |                                                 |                                                      |                                                       | 83,4                                                  | 84,6                                                   |                                                     | —                                                                          |
| 3                                                                                                                                  | 70,9   | 88,2                                            | —                                               | 98,5                                                 |                                                       | 77,3                                                  | 77,3                                                   |                                                     | 90,9                                                                       |
| 4                                                                                                                                  | 66,4   | 83,3                                            |                                                 |                                                      | —                                                     | 69,4                                                  | 69,4                                                   |                                                     | 84,5                                                                       |
| 5                                                                                                                                  | 61,0   | 75,0                                            | 98,6                                            | 88,5                                                 | 94,5                                                  | 57,7                                                  | 63,3                                                   |                                                     | 76,9                                                                       |
| 6                                                                                                                                  | 60,0   | —                                               |                                                 | 83,3                                                 | 80,4                                                  | —                                                     | —                                                      | —                                                   | —                                                                          |
| 7                                                                                                                                  | —      | 56,6                                            | 97,3                                            | 77,7                                                 | 75,2                                                  | 47,6                                                  | 56,3                                                   |                                                     | 73,1                                                                       |
| 8                                                                                                                                  | 58,8   | 56,6                                            |                                                 | —                                                    | —                                                     | 38,1                                                  | 44,2                                                   |                                                     | 71,4                                                                       |
| 9                                                                                                                                  | 49,4   | 52,6                                            | 96,0                                            | 70,0                                                 | 74,0                                                  | 35,7                                                  | 42,0                                                   |                                                     | 68,9                                                                       |
| 10                                                                                                                                 | 46,6   | 44,1                                            | —                                               | 64,2                                                 | 73,5                                                  | 30,8                                                  | 37,5                                                   |                                                     | 63,1                                                                       |
| 11                                                                                                                                 | —      | 34,8                                            | 91,2                                            | —                                                    | —                                                     | 26,0                                                  | 32,6                                                   |                                                     | 58,2                                                                       |
| 12                                                                                                                                 | 29,5   | 31,5                                            | 81,1                                            | 54,6                                                 | 66,0                                                  | 21,8                                                  | 28,7                                                   |                                                     | 52,6                                                                       |
| 13                                                                                                                                 | 21,9   | —                                               | 80,2                                            | 48,6                                                 | 59,2                                                  | —                                                     | —                                                      | —                                                   | 41,5                                                                       |
| 14                                                                                                                                 | —      | 20,6                                            | 76,0                                            | 42,1                                                 | 57,3                                                  | 13,5                                                  | 21,0                                                   |                                                     | 25,0                                                                       |
| 15                                                                                                                                 | 5,8    | 18,1                                            | 73,9                                            | 38,3                                                 | 53,0                                                  | 9,4                                                   | 16,6                                                   |                                                     | 20,0                                                                       |
| 16                                                                                                                                 | 0      | 16,0                                            | 68,8                                            | 35,0                                                 | 47,9                                                  | 5,3                                                   | 13,2                                                   |                                                     | —                                                                          |
| 17                                                                                                                                 |        | 11,1                                            | —                                               | 33,0                                                 | 43,7                                                  | 0,4                                                   | 9,3                                                    |                                                     | —                                                                          |
| 18                                                                                                                                 |        | 9,3                                             | —                                               | —                                                    | —                                                     | 0                                                     | 5,0                                                    |                                                     | —                                                                          |
| 19                                                                                                                                 |        | 6,6                                             | —                                               | —                                                    | —                                                     |                                                       | 1,2                                                    |                                                     | 1,8                                                                        |
| 20                                                                                                                                 |        | —                                               | 45,6                                            | —                                                    | —                                                     |                                                       | 0                                                      | —                                                   | 0,1                                                                        |
| 21                                                                                                                                 |        | 4,6                                             | 41,7                                            | 16,4                                                 | 26,9                                                  |                                                       |                                                        | 97,4                                                | 0                                                                          |
| 22                                                                                                                                 |        | 3,0                                             | 37,2                                            | 13,8                                                 | 22,0                                                  |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 23                                                                                                                                 |        | 2,0                                             | 33,6                                            | 11,2                                                 | 17,8                                                  |                                                       |                                                        | 93,9                                                |                                                                            |
| 24                                                                                                                                 |        | 1,8                                             | —                                               | 9,2                                                  | 15,2                                                  |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 25                                                                                                                                 |        | 1,4                                             | 26,0                                            | —                                                    | —                                                     |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 26                                                                                                                                 |        | 1,0                                             |                                                 | 5,6                                                  | 9,7                                                   |                                                       |                                                        | 88,5                                                |                                                                            |
| 27                                                                                                                                 |        | —                                               |                                                 | 4,7                                                  | 8,2                                                   |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 28                                                                                                                                 |        | 0,2                                             |                                                 | 4,3                                                  | 7,5                                                   |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 29                                                                                                                                 |        | 0                                               |                                                 | 3,2                                                  | 6,0                                                   |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 30                                                                                                                                 |        |                                                 |                                                 | 2,5                                                  | 5,0                                                   |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 31                                                                                                                                 |        |                                                 |                                                 | 1,1                                                  | 4,0                                                   |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 32                                                                                                                                 |        |                                                 |                                                 | —                                                    | —                                                     |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 33                                                                                                                                 |        |                                                 |                                                 | 0,2                                                  | 2,6                                                   |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 34                                                                                                                                 |        |                                                 |                                                 | 0                                                    | 2,0                                                   |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 35                                                                                                                                 |        |                                                 |                                                 |                                                      | 1,0                                                   |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 36                                                                                                                                 |        |                                                 |                                                 |                                                      | 0,5                                                   |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 37                                                                                                                                 |        |                                                 |                                                 |                                                      | 0,3                                                   |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |
| 38                                                                                                                                 |        |                                                 |                                                 |                                                      | 0                                                     |                                                       |                                                        |                                                     |                                                                            |

TABL. 31

Quantité d'hydrosulfite restant dans la solution à 3%, pour 100 grammes d'hydrosulfite initial, à l'abri de l'air

| Jours | Témoin | 25 g<br>Sulfite<br>de<br>soude | 50 g<br>Sulfite<br>de<br>soude | 100 g<br>Sulfite<br>de<br>soude | 50 g.<br>Sulfite<br>de<br>soude<br>+ 12 cc.<br>Na OH 40° Bé | 50 g.<br>Sulfite<br>de soude<br>+ 35 cc<br>Ammono-<br>niaque | 50 g.<br>Sulfite<br>de soude<br>+ 200 g.<br>Phosphate<br>tribasique<br>d'ammon. | 5 g.<br>Bisulfite<br>de<br>soude | 50 g.<br>Bisulfite<br>de<br>soude | 100 g.<br>Bisulfite<br>de<br>soude | 17 g.<br>Bisulfite<br>de<br>soude<br>+ 13 g.<br>Hyposulfite<br>de soude | 50 g.<br>Sulfite<br>d'ammo-<br>niaque | Témoin |
|-------|--------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------|
| 1     | 100    | 100                            | 100                            | 100                             | 100                                                         | 100                                                          | 100                                                                             | 100                              | 100                               | 100                                | 100                                                                     | 100                                   | 100    |
| 2     | 87,0   | 98,6                           | 91,4                           | 90,5                            | 96,7                                                        | —                                                            | 91,1                                                                            | 97,2                             | 73,1                              | 42,9                               | 88,2                                                                    | 96,8                                  | 87,0   |
| 3     | 70,9   | 96,7                           | —                              | 83,7                            | 93,7                                                        | —                                                            | 85,4                                                                            | —                                | 62,8                              | 13,1                               | 75,6                                                                    | 93,4                                  | 70,9   |
| 4     | 66,4   | 92,2                           | 80,6                           | 79,7                            | 89,5                                                        | —                                                            | —                                                                               | 80,6                             | 32,0                              | 1,8                                | 68,4                                                                    | 83,5                                  | 66,4   |
| 5     | 61,0   | 88,7                           | 78,1                           | 71,2                            | 89,5                                                        | —                                                            | 74,5                                                                            | 68,9                             | —                                 | 0                                  | —                                                                       | 82,6                                  | 61,0   |
| 6     | 60,0   | —                              | 73,5                           | —                               | 88,2                                                        | —                                                            | 67,2                                                                            | 63,3                             | 14,8                              | —                                  | 40,6                                                                    | —                                     | 60,0   |
| 7     | —      | 71,0                           | 69,4                           | 59,8                            | 88,2                                                        | —                                                            | 64,0                                                                            | —                                | 4,8                               | —                                  | 34,5                                                                    | 65,2                                  | —      |
| 8     | 58,8   | 62,2                           | 56,1                           | 57,7                            | 88,2                                                        | —                                                            | 48,2                                                                            | 39,8                             | 2,3                               | —                                  | 26,8                                                                    | 58,4                                  | 58,8   |
| 9     | 49,4   | 54,6                           | 50,0                           | 55,8                            | 88,2                                                        | —                                                            | 37,2                                                                            | 35,5                             | —                                 | —                                  | 22,3                                                                    | 51,6                                  | 49,4   |
| 10    | 46,6   | 49,3                           | —                              | 54,0                            | 86,9                                                        | —                                                            | 24,5                                                                            | —                                | 0                                 | —                                  | 16,2                                                                    | 44,6                                  | 46,6   |
| 11    | —      | 42,2                           | 40,0                           | 52,7                            | 85,7                                                        | —                                                            | —                                                                               | 23,5                             | —                                 | —                                  | 10,8                                                                    | 37,5                                  | —      |
| 12    | 29,5   | 33,3                           | 36,4                           | 40,8                            | 85,7                                                        | —                                                            | 9,5                                                                             | 20,0                             | —                                 | —                                  | —                                                                       | 31,7                                  | 29,5   |
| 13    | 21,9   | —                              | 32,8                           | —                               | —                                                           | 95,8                                                         | 4,0                                                                             | 14,4                             | —                                 | —                                  | 6,8                                                                     | —                                     | 21,9   |
| 14    | —      | 14,7                           | 25,0                           | 37,2                            | 85,7                                                        | —                                                            | 0                                                                               | 12,5                             | —                                 | —                                  | 5,7                                                                     | 22,1                                  | —      |
| 15    | 5,8    | 13,1                           | 22,7                           | 32,3                            | 85,7                                                        | —                                                            | —                                                                               | 8,8                              | —                                 | —                                  | 3,6                                                                     | 18,0                                  | 5,8    |
| 16    | 0      | —                              | 18,2                           | 26,8                            | 84,5                                                        | —                                                            | —                                                                               | 7,1                              | —                                 | —                                  | 2,1                                                                     | 15,5                                  | 0      |
| 17    | —      | 6,8                            | —                              | 23,1                            | 83,3                                                        | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | 1,2                                                                     | 11,4                                  | —      |
| 18    | —      | 4,4                            | 12,5                           | 19,7                            | 83,3                                                        | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | 0,7                                                                     | 8,3                                   | —      |
| 19    | —      | 2,8                            | 9,4                            | 15,5                            | 83,3                                                        | 87,5                                                         | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | 5,1                                   | —      |
| 20    | —      | —                              | 7,5                            | —                               | —                                                           | 87,5                                                         | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | 0                                                                       | —                                     | —      |
| 21    | —      | 1,2                            | 7,0                            | 7,2                             | 73,1                                                        | 87,5                                                         | —                                                                               | 1,4                              | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 22    | —      | 0                              | 6,6                            | 5,5                             | 68,9                                                        | —                                                            | —                                                                               | 0,5                              | —                                 | —                                  | —                                                                       | 0                                     | —      |
| 23    | —      | —                              | 5,3                            | 3,8                             | 63,1                                                        | —                                                            | —                                                                               | 0                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 24    | —      | —                              | —                              | 2,7                             | —                                                           | 83,3                                                         | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 25    | —      | —                              | 3,2                            | —                               | 60,0                                                        | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 26    | —      | —                              | 2,5                            | 0,7                             | 55,0                                                        | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 27    | —      | —                              | 2,0                            | 0                               | —                                                           | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 28    | —      | —                              | 1,1                            | —                               | 38,9                                                        | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 29    | —      | —                              | 0                              | —                               | 34,6                                                        | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 30    | —      | —                              | —                              | —                               | 30,3                                                        | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 31    | —      | —                              | —                              | —                               | 24,3                                                        | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 32    | —      | —                              | —                              | —                               | 19,3                                                        | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 33    | —      | —                              | —                              | —                               | 17,1                                                        | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 34    | —      | —                              | —                              | —                               | —                                                           | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 35    | —      | —                              | —                              | —                               | —                                                           | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 36    | —      | —                              | —                              | —                               | —                                                           | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 37    | —      | —                              | —                              | —                               | 4,5                                                         | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 38    | —      | —                              | —                              | —                               | 3,3                                                         | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 39    | —      | —                              | —                              | —                               | 2,2                                                         | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 40    | —      | —                              | —                              | —                               | 0,3                                                         | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 41    | —      | —                              | —                              | —                               | —                                                           | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |
| 42    | —      | —                              | —                              | —                               | 0                                                           | —                                                            | —                                                                               | —                                | —                                 | —                                  | —                                                                       | —                                     | —      |



phosphate tribasique d'ammoniaque employé en petite quantité. Cette action conservatrice ne paraît s'exercer que pour une assez faible teneur en phosphate tribasique d'ammoniaque. Elle croît en effet lorsque la solution en renferme de 5 à 10 gr. par litre et décroît ensuite pour une teneur plus élevée.

---

### Action du sulfite, du bisulfite et de l'hyposulfite de soude

L'observation de Moureu et Dufraisse de l'action antioxydante de l'hydrosulfite de soude sur une solution de sulfite de soude nous a amené à étudier l'action stabilisatrice inverse du sulfite de soude sur les solutions d'hydrosulfite en l'absence d'oxygène, ainsi que celle des produits de décomposition de l'hydrosulfite tels que le bisulfite et l'hyposulfite de soude.

Nous indiquons les résultats de ces essais (voir tabl. N° 31).

Le tableau précédent montre l'action stabilisatrice faible du sulfite de soude qui augmente un peu avec les quantités employées, ainsi que l'action particulièrement énergique du sulfite de soude en présence d'ammoniaque, qui est un peu plus faible en présence de soude caustique.

De petites quantités de bisulfite de soude agissent comme stabilisateur, mais au delà de 5 gr. par litre l'action stabilisatrice décroît avec la quantité de bisulfite, comme on le voit dans les essais que nous avons faits en employant 50 gr. et 100 gr. de bisulfite.

L'addition d'hyposulfite au bisulfite de soude ne paraît pas modifier l'action conservatrice de ce dernier.

Le sulfite d'ammoniaque employé à la dose de 50 gr. par litre montre une action stabilisatrice notablement plus forte que le bisulfite de soude, mais moins forte que celle du sulfite de soude.

Le carbonate d'ammoniaque employé à raison de 50 gr. par litre constitue un bon stabilisateur dont l'efficacité diminue quand on augmente cette teneur.

Nous avons essayé enfin comme stabilisateurs des corps neutres tels que le chlorure de sodium et le chlorure de magnésium. Les résultats de ces essais, consignés dans le tableau page 151, montrent que le chlorure de sodium est un faible stabilisateur, tandis que le chlorure de magnésium favorise au contraire la décomposition de l'hydrosulfite de soude.

---

### **Stabilisation de l'hydrosulfite en solution exposé à l'air.**

Dans ces essais nous avons utilisé : d'une part, les antioxydants employés par Lumière et Seyewetz pour stabiliser des solutions d'hydrosulfite de soude à 3 % ; d'autre part, un grand nombre des antioxygènes indiqués par Moureu et Dufraisse dans leurs divers essais d'antioxydation. Nous avons opéré sur des solutions d'hydrosulfite préparées avec de l'eau distillée préalablement bouillie à une concentration de 3 %, après avoir ajouté auparavant le corps dont nous voulions faire l'essai comme stabilisateur.

Dans tous nos essais nous avons employé les mêmes récipients : flacons de 250 cc. remplis aux 2/3 environ

TABL. 32

Quantité d'hydrosulfite restant dans la solution à 3%,  
pour 100 grammes d'hydrosulfite initial, à l'abri de l'air

| Jours | Témoin | 50 g.<br>Carbonate<br>d'ammo-<br>niaque | 100 g.<br>Carbonate<br>d'ammo-<br>niaque | 50 g.<br>Chlorure<br>de<br>Magnésium | 200 g.<br>Chlorure<br>de<br>Sodium | 10 g.<br>Hydro-<br>quinone |
|-------|--------|-----------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 1     | 100    | 100                                     | 100                                      | 100                                  | 100                                | 100                        |
| 2     | 87,0   |                                         | 93,7                                     | 80,0                                 | 92,8                               | 88,3                       |
| 3     | 70,9   |                                         | 85,7                                     | 68,8                                 | 83,3                               | 88,3                       |
| 4     | 66,4   | 92,5                                    | 80,0                                     |                                      | 77,3                               | 86,0                       |
| 5     | 61,0   |                                         |                                          | 58,1                                 |                                    |                            |
| 6     | 60,0   | —                                       | 68,1                                     | 49,2                                 | 65,0                               | 75,5                       |
| 7     | —      | 80,4                                    | 65,9                                     | 40,0                                 | 55,0                               | 70,8                       |
| 8     | 58,8   | 76,2                                    | 63,1                                     | 33,8                                 | 50,0                               | 66,0                       |
| 9     | 49,4   | 74,0                                    | 58,2                                     | 27,8                                 | 46,4                               | 57,6                       |
| 10    | 46,6   | 70,4                                    | 55,2                                     | 20,0                                 | 40,6                               | 50,7                       |
| 11    | —      | 66,0                                    | 49,1                                     |                                      | 32,5                               | 47,2                       |
| 12    | 29,5   | 56,9                                    | —                                        | 12,8                                 | 22,4                               |                            |
| 13    | 21,9   | —                                       | 42,8                                     | 9,3                                  | 17,2                               | 40,0                       |
| 14    | —      | 52,8                                    | 37,5                                     | 4,7                                  | 13,5                               | 28,6                       |
| 15    | 5,8    | 48,6                                    | —                                        | 2,6                                  | 11,2                               | 18,0                       |
| 16    | 0      | 43,5                                    | 30,9                                     | 0                                    | 6,9                                | 12,3                       |
| 17    |        | 38,9                                    | 28,8                                     |                                      | 4,2                                | 6,1                        |
| 18    |        | 35,7                                    | 27,5                                     |                                      |                                    | 0                          |
| 19    |        | 30,8                                    | —                                        |                                      | 1,3                                |                            |
| 20    |        |                                         | 25,0                                     |                                      | 0                                  |                            |
| 21    |        |                                         | 22,0                                     |                                      |                                    |                            |
| 22    |        |                                         | 17,1                                     |                                      |                                    |                            |
| 23    |        |                                         | —                                        |                                      |                                    |                            |
| 24    |        |                                         | 12,9                                     |                                      |                                    |                            |
| 25    |        |                                         | 10,5                                     |                                      |                                    |                            |
| 26    |        |                                         | —                                        |                                      |                                    |                            |
| 27    |        |                                         | 9,0                                      |                                      |                                    |                            |
| 28    |        |                                         | 7,6                                      |                                      |                                    |                            |
| 29    |        |                                         | 7,1                                      |                                      |                                    |                            |
| 30    |        |                                         | 5,6                                      |                                      |                                    |                            |
| 31    |        |                                         | 5,3                                      |                                      |                                    |                            |
| 32    |        |                                         | 4,4                                      |                                      |                                    |                            |
| 33    |        |                                         | —                                        |                                      |                                    |                            |
| 34    |        |                                         | —                                        |                                      |                                    |                            |
| 35    |        |                                         | —                                        |                                      |                                    |                            |
| 36    |        |                                         | 2,6                                      |                                      |                                    |                            |
| 37    |        |                                         | 2,0                                      |                                      |                                    |                            |
| 38    |        |                                         | 1,3                                      |                                      |                                    |                            |
| 39    |        |                                         | 1,1                                      |                                      |                                    |                            |
| 40    |        |                                         | —                                        |                                      |                                    |                            |
| 41    |        |                                         | 0,5                                      |                                      |                                    |                            |
| 42    |        |                                         | 0,3                                      |                                      |                                    |                            |
| 43    |        |                                         | 0,2                                      |                                      |                                    |                            |
| 44    |        |                                         | 0,1                                      |                                      |                                    |                            |
| 45    |        |                                         | 0                                        |                                      |                                    |                            |

pour que la surface de contact de ces solutions avec l'air soit sensiblement la même dans toutes les expériences. La décomposition de l'hydrosulfite était suivie, comme précédemment, à l'aide de titrages effectués deux fois par jour, avec une solution d'indigo disulfoné de concentration constante.

Nous indiquons dans les tableaux suivants les résultats de ces dosages, exprimés comme dans les tableaux précédents.

### Action des Phénols

TABL 33

| Quantité d'hydrosulfite restant dans la solution à 3 <sup>o</sup> .,<br>pour 100 grammes d'hydrosulfite initial,<br>en présence de l'air |        |                         |                                 |                                                    |                           |                                                |                 |                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|
| Jours                                                                                                                                    | Témoin | 10 g.<br>Resor-<br>cine | 10 g.<br>Hydro-<br>quino-<br>ne | 10 g. Hydroqui-<br>none + 12.5 cc<br>NaOH à 40° Bé | 10 g.<br>Pyro-<br>gallole | 10 g Pyrogallole<br>+ 12.5 cc<br>NaOH à 40° Bé | 10 g.<br>Phénol | 5 g p-Crésol<br>+ 40 cc<br>Alcool Ethylique |
| 1                                                                                                                                        | 100    | 100                     | 100                             | 100                                                | 100                       | 100                                            | 100             | 100                                         |
| 2                                                                                                                                        | 0,2    | 14,0                    | —                               | —                                                  | —                         | —                                              | 5,0             | 0,4                                         |
| 3                                                                                                                                        | 0      | —                       | 0,9                             | 10,0                                               | 7,0                       | 7,5                                            | 1,9             | 0                                           |
| 4                                                                                                                                        |        | 0,9                     | 0                               | 3,2                                                | 14,5                      | 2,8                                            | 1,2             |                                             |
| 5                                                                                                                                        |        | 0,7                     |                                 | 0,9                                                | 57,0                      | 1,1                                            | 0               |                                             |
| 6                                                                                                                                        |        | —                       |                                 | —                                                  | —                         | —                                              |                 |                                             |
| 7                                                                                                                                        |        | 0,5                     |                                 | 0,6                                                | 52,7                      | 0                                              |                 |                                             |
| 8                                                                                                                                        |        | 0,3                     |                                 | 0                                                  | 46,0                      |                                                |                 |                                             |
| 9                                                                                                                                        |        | 0                       |                                 |                                                    |                           |                                                |                 |                                             |
| 10                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | 35,3                      |                                                |                 |                                             |
| 11                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | 19,8                      |                                                |                 |                                             |
| 12                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | 18,5                      |                                                |                 |                                             |
| 13                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | 10,9                      |                                                |                 |                                             |
| 14                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | 6,4                       |                                                |                 |                                             |
| 15                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | 3,7                       |                                                |                 |                                             |
| 16                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | —                         |                                                |                 |                                             |
| 17                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | —                         |                                                |                 |                                             |
| 18                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | —                         |                                                |                 |                                             |
| 19                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | 0,4                       |                                                |                 |                                             |
| 20                                                                                                                                       |        |                         |                                 |                                                    | 0                         |                                                |                 |                                             |

L'action stabilisatrice des phénols est très faible, sauf celle de l'acide pyrogallique qui est assez marquée.

Ces résultats sont contraires à ceux qui avaient été obtenus pour la stabilisation des solutions de sulfite de soude.

---

### **L'action des amines et composés renfermant des fonctions amines**

D'après le tableau qui suit, n° 34, on constate l'action stabilisatrice de certains composés renfermant la fonction amine : phénylhydrazine, naphthionate de soude, benzidine, chlorhydrate d'hydroxylamine, diéthyl- et diméthylaniline.

---

### **Action des aldéhydes**

Le tableau n° 35 montre que les aldéhydes employées — la benzaldéhyde exceptée — ne stabilisent pas la solution d'hydrosulfite.

Les autres déterminations se trouvant dans le même tableau nous ont servi comme témoins pour nos essais précédents.

---

### **Action de quelques composés soufrés et iodés**

Le tableau n° 36 montre qu'il n'y a que le sulfocyanure d'ammonium qui agisse comme stabilisa-

TABLE. 35

**Quantité d'hydrosulfite restant dans la solution à 3%, pour 100 grammes  
d'hydrosulfite initial, en présence de l'air**

| Jours | Témoin | 20 cc<br>Paral-<br>déhyde | 10 cc<br>Benzal-<br>déhyde | 50 cc<br>Benzal-<br>déhyde | 12½ cc<br>Na OH<br>40° Bé<br>(Sol. Témoin) | 40 cc<br>Alcool<br>éthylrique<br>(Témoin) | 60 cc<br>Chloro-<br>ferme<br>(Témoin) | 5 cc<br>Pyri-<br>dine | 20 cc<br>Pyri-<br>dine |
|-------|--------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1     | 100    | 100                       | 100                        | 100                        | 100                                        | 100                                       | 100                                   | 100                   | 100                    |
| 2     | 0,2    | 0,2                       | 0,1                        | 40,0                       | 19,4                                       | 1,0                                       | 97,0                                  | 0,4                   | 6,0                    |
| 3     | 0      | 0                         | 0                          | 11,7                       | 4,0                                        | 0,2                                       | 82,5                                  | 0                     | 0,3                    |
| 4     |        |                           |                            | 4,4                        | 1,6                                        | 0,1                                       | 59,2                                  |                       |                        |
| 5     |        |                           |                            | 1,4                        | 0,4                                        | 0                                         | 50,0                                  |                       |                        |
| 6     |        |                           |                            | 0,7                        | 0                                          |                                           | 31,4                                  |                       |                        |
| 7     |        |                           |                            |                            |                                            |                                           |                                       |                       |                        |
| 8     |        |                           |                            |                            |                                            |                                           |                                       |                       |                        |
| 9     |        |                           |                            |                            |                                            |                                           | 10,0                                  |                       |                        |
| 10    |        |                           |                            |                            |                                            |                                           | 9,1                                   |                       |                        |
| 11    |        |                           |                            |                            |                                            |                                           | 6,0                                   |                       |                        |
| 12    |        |                           |                            |                            |                                            |                                           | 2,3                                   |                       |                        |
| 13    |        |                           |                            |                            |                                            |                                           | 0,6                                   |                       |                        |
| 14    |        |                           |                            |                            |                                            |                                           | 0,1                                   |                       |                        |
|       |        |                           |                            |                            |                                            |                                           | 0                                     |                       |                        |

teur énergétique. Le thiourée semble au contraire favoriser la décomposition des solutions.

TABL. 36

| Quantité d'hydrosulfite restant dans la solution à 3 %, pour 100 grammes d'hydrosulfite initial, en présence de l'air |        |                       |                          |                       |                                 |                                 |                                |                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
| Jours                                                                                                                 | Témoin | 5 g. Iodure de sodium | 5 g. Iodure d'ammoniaque | 5 g. Iodate de sodium | 10 g. Sulfocyanure potassium de | 10 g. Sulfocyanure d'ammoniaque | 5 g. Sulfocyanate de Guanidine | 10 g. Thiourée |
| 1                                                                                                                     | 100    | 100                   | 100                      | 100                   | 100                             | 100                             | 100                            | 100            |
| 2                                                                                                                     | 0,2    | 0,3                   | 0,1                      | 0                     | 0,2                             | 92,8                            | 0,6                            | 0              |
| 3                                                                                                                     | 0      | 0                     | 0                        |                       | 0,1                             | 86,6                            | 0,1                            |                |
| 4                                                                                                                     |        |                       |                          |                       | 0                               | —                               | 0                              |                |
| 5                                                                                                                     |        |                       |                          |                       |                                 | 68,4                            |                                |                |
| 6                                                                                                                     |        |                       |                          |                       |                                 | 59,0                            |                                |                |
| 7                                                                                                                     |        |                       |                          |                       |                                 |                                 |                                |                |
| 8                                                                                                                     |        |                       |                          |                       |                                 | 38,0                            |                                |                |
| 9                                                                                                                     |        |                       |                          |                       |                                 | 31,7                            |                                |                |
| 10                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | 20,3                            |                                |                |
| 11                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | 18,9                            |                                |                |
| 12                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | 13,0                            |                                |                |
| 13                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | 12,4                            |                                |                |
| 14                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | —                               |                                |                |
| 15                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | —                               |                                |                |
| 16                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | —                               |                                |                |
| 17                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | 1,5                             |                                |                |
| 18                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | 0,9                             |                                |                |
| 19                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | 0,1                             |                                |                |
| 20                                                                                                                    |        |                       |                          |                       |                                 | 0                               |                                |                |

### Action de diverses substances minérales

Nous avons expérimenté les substances suivantes, dont une partie avaient montré des propriétés stabilisatrices remarquables en opérant à l'abri de l'air : *phosphate tribasique d'ammoniaque, hypophosphite de soude, sulfite de soude, acétate de soude, chlorure de fer, protochlorure d'étain.*

TABL. 37

| Quantité d'hydrosulfite restant dans la solution à 3%, pour 100 grammes d'hydrosulfite initial en présence de l'air |        |                                                  |                                 |                                        |                                 |                              |                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Jours                                                                                                               | Témoin | 10 g.<br>Phosphate<br>tribasique<br>d'ammoniaque | 50 g.<br>Sulfite<br>de<br>soude | 10 g.<br>Hypophosphite<br>de<br>sodium | 100 g<br>Acétate<br>de<br>soude | 5 g<br>Chlorure<br>de<br>fer | 0,5 g<br>Protochlorure<br>d'étain |
| 1                                                                                                                   | 100    | 100                                              | 100                             | 100                                    | 100                             | 100                          | 100                               |
| 2                                                                                                                   | 0,2    | 89,4                                             | 24,8                            | 0                                      | 13,7                            | 0                            | 0                                 |
| 3                                                                                                                   | 0      | 0,3                                              | 6,7                             |                                        | 3,0                             |                              |                                   |
| 4                                                                                                                   |        | 0,1                                              | 0,1                             |                                        | 0,2                             |                              |                                   |
| 5                                                                                                                   |        | 0                                                | 0                               |                                        | 0                               |                              |                                   |
| 6                                                                                                                   |        |                                                  |                                 |                                        |                                 |                              |                                   |

Il résulte des essais précédents que les substances les plus efficaces pour la stabilisation des solutions d'hydrosulfite de soude sont différentes suivant que l'on opère en l'absence ou en présence de l'oxygène de l'air. Nous résumons dans les deux tableaux suivants les substances qui nous ont paru devoir être retenues pratiquement comme les plus efficaces, soit pour la stabilisation des solutions à l'abri de l'air, soit en présence de l'air, en indiquant la durée de conservation de ces solutions comparativement à une solution non additionnée de stabilisateur.

### Stabilisation à l'abri de l'air

| NOM<br>DU STABILISATEUR                          | POIDS DE SUBSTANCE<br>STABILISATRICE<br>AJOUTÉ A UN LITRE<br>DE SOLUTION<br>D'HYDROSULFITE A 3 % | NOMBRE DE JOURS<br>NÉCESSAIRES<br>POUR LA DESTRUCTION<br>TOTALE<br>DE L'HYDROSULFITE<br>DE SOUDE                                                            |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Solution témoin ....                             | Néant                                                                                            | 15 jours                                                                                                                                                    |
| Sulfite de soude anhydre + ammoniacque           | 50 gr. + 35 cc. ammoniacque à 21° Bé                                                             | Après 24 jours il reste encore 83 % d'hydrosulfite ; dans les essais précédents avec le meilleur stabilisateur, après 24 jours il ne restait que 25 à 30 %. |
| Sulfite de soude anhydre + soude caustique ..... | 50 gr. + 12 cc. soude à 40° Bé                                                                   | 40                                                                                                                                                          |
| Carbonate d'ammoniacque .....                    | 100 gr.                                                                                          | 41                                                                                                                                                          |
| Phosphate tribasique d'ammoniacque .....         | 200 gr.                                                                                          | 40                                                                                                                                                          |
| „                                                | 10 gr.                                                                                           | 36                                                                                                                                                          |
| „                                                | 5 gr.                                                                                            | 32                                                                                                                                                          |
| Phosphate tribasique de soude .....              | 25 gr.                                                                                           | 28                                                                                                                                                          |
| Sulfite de soude anh.                            | 50 gr.                                                                                           | 28                                                                                                                                                          |

**Stabilisation en présence de l'air**

| NOM<br>DE LA<br>SUBSTANCE                       | QUANTITÉ DE SUBSTANCE<br>RENFERMÉE<br>DANS UN LITRE | NOMBRE DE JOURS<br>NÉCESSAIRES<br>POUR LA DESTRUCTION<br>TOTALE<br>DE L'HYDROSULFITE<br>DE SOUDE |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Acide pyrogalli-<br>que .....                   | 10 gr.                                              | 16                                                                                               |
| Sulfocyanure<br>d'ammonium.                     | 10 gr.                                              | 16                                                                                               |
| Chloroforme ...                                 | Eau saturée de $\text{CH Cl}_3$                     | 11                                                                                               |
| Diéthylamine ..                                 | 10 cc. dissous dans<br>40 cc. d'alcool              | 12                                                                                               |
| Naphtionate de<br>soude .....                   | 5 gr.                                               | 8                                                                                                |
| Diphénylamine.                                  | 1 gr. dissous dans<br>40 cc. d'alcool               | 5                                                                                                |
| Résorcine .....                                 | 10 gr.                                              | 4                                                                                                |
| Benzidine .....                                 | 5 gr. dissous dans<br>40 cc. d'alcool               | 3                                                                                                |
| Phénol .....                                    | 10 gr.                                              | 2                                                                                                |
| Phosphate tri-<br>basique d'am-<br>moniaque ... | 10 gr.                                              | 2                                                                                                |

## CONCLUSIONS

---

I. — L'examen des diverses théories adoptées pour expliquer les phénomènes qui se produisent dans la décomposition de l'hydrosulfite de soude, montre qu'elles sont en désaccord avec les propriétés des corps auto-oxydables, surtout si l'on considère la nature des substances que nous avons pu utiliser pour la stabilisation des solutions.

II. — L'action générale des alcalis ou des corps à réaction alcaline sur la stabilisation des solutions, s'accorde avec l'hypothèse de Jellinek qui admet la formation d'hydrogène et d'acide hydrosulfureux libre pendant la décomposition, ainsi qu'avec celle de Perrin, si nous supposons que la présence de l'alcali libre produit la décomposition du peroxyde d'hydrogène qui empêche l'auto-oxydation.

III. — En comparant l'action des corps stabilisateurs en présence et en l'absence d'oxygène de l'air, nous n'avons pas trouvé que ces corps soient des antioxygènes proprement dits. S'il s'agissait, en effet, d'une antioxydation, l'action des corps stabilisateurs devrait être plus active en présence de l'oxygène de l'air qu'en son absence et c'est justement le contraire qui se produit.

IV. — S'il se produisait vraiment une antioxydation, non seulement l'action des corps stabilisateurs devrait

être plus efficace en présence qu'en l'absence de l'oxygène de l'air, mais ne devrait pas augmenter avec la proportion des substances stabilisatrices. Or, celles-ci, pour être efficaces, doivent être souvent employées en très grande quantité.

V. — Les antioxydants indiqués par Lumière et Seyewetz pour la stabilisation des solutions de sulfite de soude et qui agissent en très petite quantité, sont sans aucun effet sur la conservation des solutions d'hydrosulfite, bien que leur action soit de protéger les solutions de sulfite contre l'absorption de l'oxygène de l'air.

VI. — Les meilleurs stabilisateurs des solutions d'hydrosulfite de soude exposées au contact de l'air sont les composés suivants : *phosphate tribasique de soude, silicate de soude, acide pyrogallique, sulfocyanure d'ammonium, sulfure de sodium.*

VII. — L'action des radiations ultraviolettes sur la décomposition des solutions d'hydrosulfite de soude paraît montrer que l'autoxydation en l'absence d'oxygène de l'air est due à une série de réactions produites à la fois par la lumière et par l'oxygène formé au moment de la dissolution de l'hydrosulfite de soude. En effet, malgré l'emploi d'eau privée d'oxygène par ébullition, il y a toujours une petite quantité de ce gaz à l'état libre, ou à l'état naissant si l'on se reporte aux réactions produites par l'action de l'eau.

VIII. — Il paraît résulter de ces observations que pour obtenir une stabilisation complète des solutions d'hydro-

sulfite de soude permettant d'utiliser intégralement son pouvoir réducteur, il ne faudra pas s'adresser seulement aux méthodes purement chimiques, mais aussi à des procédés photochimiques, les premières s'étant montrées insuffisantes.

Les remarquables applications de l'hydrosulfite de soude méritent que l'on poursuive des recherches dans cette voie.

---

## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Introduction</i> .....                                                                                     | 9  |
| <i>Historique de l'hydrosulfite de soude</i> .....                                                            | 13 |
| Propriétés physiques et chimiques de l'hydrosulfite de soude hydraté en poudre.....                           | 14 |
| Hydrosulfite de soude anhydre.....                                                                            | 15 |
| Autres sels d'hydrosulfite .....                                                                              | 16 |
| Dérivés organiques de l'hydrosulfite de sodium.....                                                           | 20 |
| <i>Applications des propriétés réductrices de l'hydrosulfite de soude</i> .....                               | 23 |
| Applications de l'hydrosulfite de soude dans le blanchiment .....                                             | 27 |
| Emploi de l'hydrosulfite de sodium comme révélateur photographique .....                                      | 27 |
| Réactions de l'hydrosulfite de soude avec les sels métalliques et leurs applications dans l'analyse minérale. | 28 |

### PREMIERE PARTIE

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>SUR LES DOSAGES DE L'HYDROSULFITE DE SOUDE EN PRÉSENCE DE SES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION</b> ..... | 37 |
| <i>Etude expérimentale comparative des diverses méthodes de dosage</i> .....                         | 38 |
| Dosage de l'hydrosulfite de soude par l'indigo sulfoné..                                             | 38 |
| Dosage de l'hydrosulfite par le sulfate de cuivre ammoniacal .....                                   | 52 |
| Dosage de l'hydrosulfite par le sulfate ferrique.....                                                | 59 |
| Dosage de l'hydrosulfite de soude par le ferricyanure de potassium.....                              | 64 |
| Dosage de l'hydrosulfite par le chlorure d'argent.....                                               | 66 |
| Dosage de l'hydrosulfite par les matières colorantes....                                             | 69 |
| Dosage de l'hydrosulfite de soude par l'Orangé IV.....                                               | 73 |
| Préparation des solutions d'hydrosulfite en vue de son dosage .....                                  | 75 |
| A) Stabilisation par le phosphate tribasique de soude.                                               | 78 |
| B) Stabilisation avec la lessive de soude.....                                                       | 79 |
| Comparaison des différentes autres méthodes de dosage avec celle de la B.A.S.F.....                  | 82 |
| <i>Conclusions</i> .....                                                                             | 86 |

## DEUXIEME PARTIE

### LES DIVERSES CAUSES D'INSTABILITÉ DES SOLUTIONS D'HYDROSULFITE DE SOUDE

#### *Etude des propriétés des solutions aqueuses d'hydrosulfite de soude:*

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Décomposition de l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse .....                                        | 89  |
| Oxydation de l'hydrosulfite de soude.....                                                                 | 94  |
| Propriétés chimico-physiques de l'hydrosulfite de soude et sa décomposition en présence du bisulfite..... | 100 |
| Décomposition de l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse .....                                        | 111 |
| Préparation de la solution d'indigo sulfonique.....                                                       | 116 |
| Préparation de la solution d'hydrosulfite.....                                                            | 116 |
| Préparation de la solution neutre d'hydrosulfite.....                                                     | 117 |
| Etude de la décomposition de l'hydrosulfite de soude..                                                    | 117 |

## TROISIEME PARTIE

|                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| DÉCOMPOSITION ET STABILISATION DES SOLUTIONS D'HYDROSULFITE DE SOUDE .....               | 127 |
| L'autoxydation de l'hydrosulfite .....                                                   | 134 |
| La catalyse et les antioxygènes .....                                                    | 137 |
| Les antioxygènes et la stabilisation de l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse..... | 143 |
| La stabilisation de l'hydrosulfite à l'abri de l'oxygène de l'air .....                  | 146 |
| Emploi du phosphate tribasique de soude et du phosphate tribasique d'ammoniaque .....    | 147 |
| Action du sulfite, du bisulfite et de l'hyposulfite de soude .....                       | 149 |
| Stabilisation de l'hydrosulfite en solution exposé à l'air                               | 150 |
| Action des phénols .....                                                                 | 152 |
| Action des amines et composés renfermant des fonctions amines .....                      | 153 |
| Action des aldéhydes .....                                                               | 153 |
| Action de quelques composés soufrés et iodés.....                                        | 153 |
| Action de diverses substances minérales.....                                             | 155 |
| CONCLUSIONS .....                                                                        | 159 |

---

## SECONDE THESE

---

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

---

### Réduction et oxydation électrolytique

*Lu et accepté :*

*Les Membres du Jury :*

L. MEUNIER,  
M. LEMARCHANDS,  
A. SEYEWETZ.

*Vu et approuvé :*

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE LYON  
V. GRIGNARD.

*Vu et permis d'imprimer,*  
Lyon, le 13 décembre 1932

LE RECTEUR  
PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ  
A. LIRONDELLE.







